o-Arylendioxychelate des Siliciums

Verbindungen mit 4-, 5- und 6-bindigem Silicium

Heinrich Meyer

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546014_0060

o-Arylendioxychelate des Siliciums -

Verbindungen mit

4-, 5- und 6-bindigem Silicium

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Heinrich M e y e r
aus
Dresden
München
1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Univ.-Doz. Dr. Günter Nagorsen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Februar 1972

DISSERTATIONS – und FOTODRUCK FRANK oHG
8000 München 2 · Gabelsbergerstr. 15 · Tel.: 2 80 90 90

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1967 bis Dezember 1971 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München und in der Außenstelle II des Instituts unter Anleitung von Herrn Univ.-Doz. Dr. G. Nagorsen durchgeführt.

Herrn Dr. G. Nagorsen danke ich herzlich für das sehr gute persönliche Verhältnis, seine Betreuung und für die tatkräftige Unterstützung bei der Einrichtung meines Arbeitsplatzes in der Außenstelle des Instituts.

Herrn Prof. Dr. A. Weiß bin ich für sein Interesse an dieser Arbeit und für seine wohlwollende Förderung zu Dank verpflichtet.

Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeit durch ein Doktoranden-Stipendium und durch Sachmittel.

Dank schulde ich auch:

Herrn Dr. H. Alt für die Aufnahme einiger Charge-Transfer-Absorptionsspektren und für zahlreiche Diskussionen,

Herrn Dr. W. Bremser (Fa. VARIAN, Darmstadt) für die Aufnahme der ESCA-Spektren,

Herrn Dr. J. Kroner für das HMO-Programm sowie für Hinweise und Diskussionen,

Herrn Dr. H. Bachhuber für die Aufnahme von Massenspektren und für die massenspektroskopische Bestimmung der Ionisierungsenergien,

dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Rechenzeit,

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen für die Genehmigung, einige Absorptionsspektren am Institut für Organische Chemie aufzunehmen

und Herrn Glasbläsermeister A. Ochs für die Bewältigung verschiedener apparativer Probleme.

Inhalt

A. Einleitung Seite

1.1. Ausgangspunkt..... 1
1.2. Problemstellung..... 7
1.3. Literatur..... 15

B. o-Arylendioxyverbindungen des Siliciums der Koordinationszahl 6

2. o-Phenylendioxyverbindungen..... 19
2.1. Ausgangspunkt..... 19
2.2. Eigenschaften und Reaktionen der komplexen "ROSENHEIMSCHEN Säure"..... 22
2.3. Darstellungsverfahren für die freie Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure und ihre Reaktionen..... 26
3. Systeme mit 2-Hydroxypyridin-N-oxid, 2,2'-Dihydroxybiphenyl und 2,3-Dihydroxynaphtalin als Liganden..... 30
3.1. Darstellung und Eigenschaften..... 30
3.2. Literatur..... 33

C. o-Arylendioxyverbindungen des Siliciums der Koordinationszahl 5

4. Bis(o-phenylendioxy)organokieselsäuren..... 34
4.1. Ausgangspunkt..... 34
4.2. Darstellung und Eigenschaften der freien pentakovalenten Bis(o-phenylendioxy)organokieselsäuren..... 36
5. Pyridinaddukte von Bis(o-phenylendioxy)silanen.. 41
5.1. Ausgangspunkt..... 41
5.2. Darstellung von Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin aus oligomerem Bis(o-phenylendioxy)silan..... 43

Seite

5.3. Thermischer Abbau von Pyridinium Tris-(o-phenylendioxy)silicat..... 45
5.4. Literatur..... 52

D. o-Arylendioxyverbindungen des Siliciums der Koordinationszahl 4

6. Bis(o-phenylendioxy)silan..... 53
6.1. Ausgangspunkt..... 53
6.2. Darstellungsversuche über Abbaureaktionen..... 56
6.3. Darstellung und Eigenschaften von oligomerem Bis(o-phenylendioxy)silan..... 60
6.4. "Tetrameres" Bis(o-phenylendioxy)silan..... 63
7. Reversible Dimerisierung von 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol..... 65
7.1. Ausgangspunkt..... 65
7.2. Darstellungsversuche und Eigenschaften von 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol..... 66
7.3. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen..... 68
7.4. Literatur..... 72

E. Betrachtungen zum Mechanismus nucleophiler Substitutionsreaktionen am Silicium

8.1. Ausgangspunkt..... 73
8.2. Nucleophile Substitutionsreaktionen an acyclischen Siliciumverbindungen..... 77
8.3. Nucleophile Substitutionsreaktionen an cyclischen Siliciumverbindungen..... 79
8.4. Literatur..... 95

F. Spektroskopische Untersuchungen

9. Röntgen-Photoelektronenspektren (ESCA)..... 97

Seite

9.1. Ausgangspunkt 97
9.2. Prinzip der Meßmethode und ihrer Auswertung 99
9.3. Aufnahme der Spektren 103
9.4. Diskussion der ESCA-Spektren 106
10. CT-Absorptionsspektren und Ionisierungsenergien 113
10.1. Ausgangspunkt 113
10.2. Prinzip der CT-Spektroskopie 114
10.3. Aufnahme und Auswertung der Spektren 118
11. Diskussion der CT-Bandenmaxima anhand berechneter HMO-Modelle 124
11.1. Ausgangspunkt 124
11.2. Spezielle Gesichtspunkte bei Modellen, die Si-O-Bindungen enthalten 125
11.3. HMO-Modelle für o-Phenylendioxyverbindungen des Kohlenstoffs und des Siliciums der Koordinationszahl 4 127
11.4. Bindungsmodelle für oktaedrische Koordination des Siliciums durch die zweizähnigen Chelatliganden 134
11.5. Problematik von HMO-Modellen für Bis(o-phenylendioxy)organokieselsäuren und Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid 140
11.6. Ergänzung der CT-spektroskopischen Daten durch einige Ionisierungsenergien 142
11.7. Bestimmung der Ionisierungsenergien 144
11.8. Ausblick 144
11.9. Literatur 146

G. Zusammenfassung

12. o-Arylendioxychelate des Siliciums - Verbindungen mit 4-, 5- und 6-bindigem Silicium 148

H. Anhang Seite

13. Experimentelles..... 154
14. Verzeichnis der Pulveraufnahmen..... 170

A. Einleitung

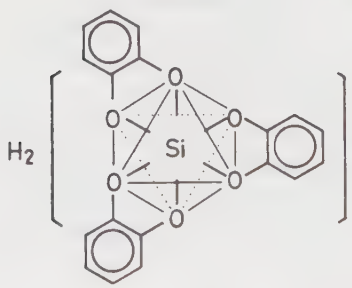
1.1. Ausgangspunkt

Schon verhältnismäßig früh war auf die Existenz von Verbindungen des Siliciums hingewiesen worden, deren Eigenschaften nur mit einer Überschreitung der Koordinationszahl 4 erklärt werden konnten [1,2,3,4,5]. Abgesehen vom SiF_6^{2-}-Ion jedoch lag die Chemie dieser Verbindungen abseits vom allgemeinen Interesse. Den Schwerpunkt der Forschung bildete die Synthese und die Untersuchung der Eigenschaften von Verbindungen, in denen die Koordinationszahl 4 des Siliciums erhalten bleibt. Dabei standen Analogiebetrachtungen zur Chemie der Kohlenstoffverbindungen im Vordergrund. Durch die häufig beobachtete Bildung von Additionsverbindungen war der Eindruck entstanden, daß höhere Koordinationszahlen als 4 am Silicium im wesentlichen nur durch Adduktbildung mit starken LEWIS-Basen hervorgerufen werden. Bis vor etwa zehn Jahren wurde die Ausbildung von fünf oder sechs kovalenten Bindungen am Silicium gegenüber anderen Liganden nur auf Grund von Analysendaten angenommen.

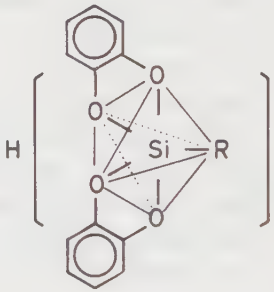
Zu Beginn der vorliegenden Arbeit gab es in der Chemie der Komplexverbindungen, die Si-O-Bindungen enthalten, viele Hinweise für eine Überschreitung der Koordinationszahl 4, doch waren diese Koordinationszahlen nicht mit letzter Sicherheit nachgewiesen und ihre Existenz gegenüber den verschiedenen organischen Liganden fast immer umstritten.

Nur im Falle des zuerst von DILTHEY[6] dargestellten Tris-(acetylacetonato)-Silicium Kations konnte durch Trennung der optischen Antipoden[7] die oktaedrische Koordination des Siliciums bewiesen werden. Auch WEISS und

HARVEY[8] beobachteten am Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid optische Aktivität. Daher sollte durch die Synthese geeigneter Verbindungen und Anwendung röntgengrafischer Methoden ursprünglich zunächst der Nachweis der Koordinationszahlen fünf und sechs in stabilen anionischen Komplexen des Siliciums erbracht werden. Mit Brenzcatechin als Liganden stellt die Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure (1) den hexakoordinierten Grundkörper dar, von dem sich durch Ersatz eines Liganden durch einen organischen Rest R Bis(o-phenylendioxy)-organokieselsäuren (2) mit pentakoordiniertem Silicium ableiten.



(1)



(2)

Brenzcatechin bietet als Ligandensystem eine Reihe von Vorteilen: So bildet es Kieselsäureester mit tetrakovalentem Silicium, so daß sich von diesem Liganden Verbindungen mit 4-,5- und 6-bindigem Silicium ableiten, deren Eigenschaften in Abhängigkeit von der Koordinationszahl unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht werden können. Anionische Siliciumkomplexe werden zudem als Übergangszustände bzw. Zwischenstufen bei nucleophilen Substitutionsreaktionen am Siliciumatom diskutiert;

Strukturuntersuchungen an diesen Verbindungen erscheinen deshalb nützlich, weil diese Komplexe als Modelle dienen können für die Diskussion von Reaktionsmechanismen bei nucleophilen Substitutionsreaktionen am Silicium. Ein Beispiel für den Einfluß der Koordinationszahl auf die Reaktivität einer Silicium-Verbindung bietet der Stischowit[9], eine Hochdruckmodifikation des SiO_2 mit Rutilstruktur und SiO_6-Oktaedern[10]. Während diese Modifikation gegen konzentrierte Flußsäure beständig ist und durch Abrauchen mit Flußsäure sogar von tetraedrisch koordinierten SiO_2-Modifikationen abgetrennt werden kann, ist sie gegenüber Wasser sehr unbeständig[11]. Offensichtlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit gering, wenn Ausgangs- und Endprodukt der Reaktion die Koordinationszahl 6 betätigen; sie wird groß, wenn ein Übergang der Koordinationszahl 4 in 6 bzw. 6 in 4 erfolgt.

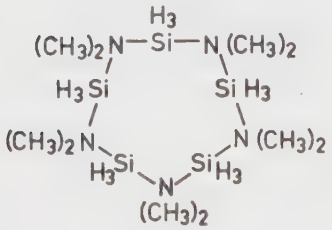
Im Laufe der Bearbeitung dieser Fragestellung fand die Problematik der höheren Koordinationszahlen am Silicium das Interesse einer rasch ansteigenden Zahl verschiedener Arbeitskreise, so daß es notwendig wurde, die eigenen Zielsetzungen in Anbetracht der inzwischen bekanntgewordenen Ergebnisse anderer Autoren zu modifizieren. So konnten durch Röntgenstrukturbestimmungen an mehreren Komplexverbindungen die Koordinationszahlen 5 und 6 des Siliciums bestätigt werden. Es erscheint daher notwendig, die unter diesen Gesichtspunkten wesentlichen Veröffentlichungen der letzten Jahre zusammenzufassen.

Die bisher bekannten Siliciumverbindungen der Koordinationszahlen 5 und 6 lassen sich in Gruppen unterteilen. In der folgenden Zusammenstellung bleibt unberücksichtigt, daß der Nachweis der höheren Koordination am Silicium in einigen Fällen nicht mit letzter Sicherheit

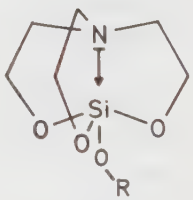
erbracht wurde. Die Bezeichnung der Verbindungen erfolgt nach der Nomenklatur der Autoren, die nicht immer den IUPAC-Regeln entspricht.

1. Additionsverbindungen

Siliciumhalogenide und Silane bilden eine Reihe von Additionsverbindungen der Koordinationszahl 5 wie zum Beispiel $H_3SiCl \cdot NMe_3$[12], $SiCl_4 \cdot NMe_3$[13], $H_2MeSiX \cdot NMe_3$[14] (X = F,Cl,Br,J), die zum Teil in Lösung zerfallen[15,16]. Recht stabil dagegen ist $SiF_4 \cdot NMe_3$[17,18,19]. Im Falle des pentameren Dimethylsilylamins (3) wurde von R. RUDMAN und W.C. HAMILTON eine Röntgenstrukturbestimmung[20] durchgeführt. Auch die Silatrane (4) können zu diesem Typ der Additionsverbindungen gerechnet werden[21,22].



(3)



(4)

Auch Additionsverbindungen aus Siliciumhalogeniden mit stickstoffhaltigen Basen[23,24,25,26], Phosphinoxiden[27,28,29] oder Sulfoxiden[30] mit der Koordinationszahl 6 wurden häufiger beobachtet. Bei löslichen Additionsverbindungen des SiF_4 mit Aminen und Sulfoxiden schloß E.L. MUETTERTIES[30] durch Anwendung der ^{19}F-Kernresonanzspektroskopie auf die Trans-Stellung der Basenmoleküle. Im Falle des Py-

ridinadduktes $SiF_4 \cdot 2C_5H_5N$ konnten die Ergebnisse von E.L. MUETTERTIES durch Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigt werden[31]. Das Molekül besitzt eine zentrosymmetrische Trans-Konfiguration. Der Si-N-Abstand beträgt 1,93 Å. IR-spektroskopische Studien am $SiCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ ergaben keinen schlüssigen Beweis für die Trans-Stellung der Pyridinmoleküle[32]; er wurde erst auf röntgenografischem Wege erbracht[33].

2. Neutrale Chelatkomplexe:

In neuester Zeit sind eine Reihe interessanter Chelatliganden gefunden worden, die penta- und hexakovalentes Silicium stabilisieren. Gut untersucht sind vor allem die Siliciumphtalocyanine[34,35,36] und das Tris(dipyridyl)silicium[37,38,39], auch Chelatkomplexe, die sich vom 8-Oxychinolin[40], vom 5-Chlor-2-hydroxybenzochinon[41] und dem Benzoylessigsäurediäthylester[42] ableiten, sind dargestellt worden. Röntgenstrukturuntersuchungen sind am Phenyl(2,2', 2''-Nitrilotriäthoxy)silan[43,44] und am Phenyl(2,2', 2''-Nitrilotriphenoxy)silan[45] durchgeführt worden. Ein neutraler Tropolonkomplex der Zusammensetzung $(CH_3)_2Si(O_2C_7H_5)_2$ wurde von E.L. MUETTERTIES et al.[46] beschrieben. Wie R.M. PIKE und R.R. LUONGO zeigten, bilden sich aus Siliciumtetraacetat und verschiedenen 1,3-Diketonen neutrale Chelatverbindungen des Siliciums[47,48]. Über das Problem verschiedener Koordinationszahlen in einigen Siliciumoxalaten haben G. SCHOTT und G. HENNEBERG[49,50] berichtet.

3. Ionenkomplexe:

a) Kationische Chelatkomplexe: Im Falle des von W. DILTHEY[6] zuerst dargestellten Tris(acetylacetonato)siliconiumchlorids ist zum erstenmal die oktaedrische Koordination am Silicium gegenüber orga-

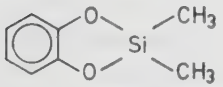
nischen Liganden bewiesen worden[7], die man auch auf Grund der IR-spektroskopischen Untersuchungen von R. WEST[51,52] erwartet hatte. Auch andere Diketone und enolisierende Verbindungen können geeignete Ligandensysteme darstellen, Beispiele dafür sind das von G. SCHOTT und Mitarbeitern[42] dargestellte Tris(1-phenyl-2-carbäthoxy)siliconiumchlorid $[Si(C_6H_5COCHCOOC_2H_5)_3]Cl$, das von A. WEISS und D. HARVEY[53] isolierte Tris(2-oxypyridin-N-oxy)Siliconiumchlorid $[(C_5H_4NO_2)_3Si]Cl$ und die von E.L. MUETTERTIES und Mitarbeitern[46,54-57] dargestellten Tris(chelato)siliciumkomplexe des Tropolons und seiner Derivate.

b) Anionische Komplexe: Dazu gehören als einfachste Vertreter dieser Verbindungsklasse die von R. MÜLLER[58] beobachteten Organofluorosilicate. Sie bilden sich in wässriger Lösung z. B. aus Ammoniumfluorid und Organotrifluorsilan. Anionische Chelatkomplexe, in welchen das Silicium oktaedrisch von Sauerstoff umgeben ist, wurden zuerst von A. ROSENHEIM und Mitarbeitern[1] beobachtet. Das von ihnen isolierte Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)-silicat konnte kürzlich in seiner Struktur aufgeklärt werden[59]. A. ROSENHEIM hatte damals wegen der Ähnlichkeit der Tris(o-phenylendioxy)silicate mit den in seinem Arbeitskreis hergestellten Titanchelaten[60] die oktaedrische Koordination am Silicium angenommen. A. WEISS und Mitarbeiter[61,62] stellten im Zusammenhang mit der Silicoseforschung eine größere Zahl von o-Arylendioxysilicaten dar. Diese Verbindungen bilden sich in der Regel in schwach alkalischer, wässriger Lösung und sind zum Teil in Form gut ausgebildeter Kristalle isoliert

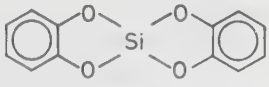
worden. Obwohl die experimentellen Befunde für eine oktaedrische Koordination des Siliciums sprechen, ist der Beweis der Konstitution durch Röntgenstrukturuntersuchungen[63] oder durch Trennung der optischen Antipoden[64] noch nicht gelungen. Tris(oxalato)silicate sind erst in neuester Zeit dargestellt und IR-spektroskopisch[65] untersucht worden. Dabei konnten recht detaillierte Zuordnungen von Schwingungen getroffen werden. Über anionische Chelatkomplexe der Koordinationszahl 5 am Silicium, die Bis(o-arylendioxy)organosilicate, hat C.L. FRYE[66] berichtet; auch hier führten erst die Röntgenstrukturuntersuchungen von F.P. BOER, J.J. FLYNN und J.W. TURLEY[67] im Falle des Tetramethylammonium Bis(o-phenylendioxy)phenylsilicats zum Beweis des fünfbindigen Siliciums.

1.2. Problemstellung

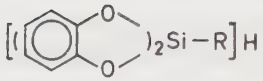
Unter Berücksichtigung der in der Zwischenzeit veröffentlichten Ergebnisse und ausgehend von der Kenntnis der strukturellen Eigenschaften des Tris-(o-phenylendioxy)silicat-Anions und des Bis(o-phenylendioxy)phenylsilicat-Anions erschien es interessant, die Eigenschaften von Verbindungen mit verschiedener Koordinationszahl, aber mit dem gleichen Ligandensystem am Silicium zu untersuchen. Dazu sollten zunächst nachstehende Verbindungen synthetisiert werden:



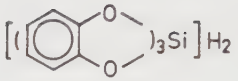
(5)



(6)



(7 a) R = C_6H_5
b) R = CH_3



(8)

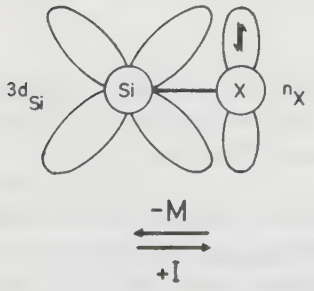
Verbindung (5) ist in der Literatur beschrieben[68], doch wurde beim Nacharbeiten der Vorschrift unabhängig von anderen Autoren[69] beobachtet, daß diese Verbindung bei Raumtemperatur reversibel dimerisiert. Da solche Reaktionen für die sonst recht beständigen aromatischen Kieselsäureester ungewöhnlich sind, sollte zusätzlich das Dimerisierungsgleichgewicht näher untersucht und Vorstellungen über einen möglichen Mechanismus der Reaktion entwickelt werden. Spirobis(benzo-1,3,2-dioxasilol) (6) soll nach J.J. ZUCKERMANN[70] in einer Art ROCHOW-Synthese aus Silicium-Kupfer und Brenzcatechin entstehen, doch ist auf Grund der Eigenschaften des Reaktionsproduktes anzunehmen, daß ZUCKERMANN ein Polymeres von (6) erhalten hat. Die freien Bis(o-phenylendioxy)organokieselsäuren (7) waren bislang unbekannt. Tris(ophenylendioxy)kieselsäure (8) ist in der Literatur beschrieben worden[1,71,72], doch die unzureichende Charakterisierung der Verbindung läßt es zweifelhaft erscheinen, daß sie jemals isoliert wurde. In den nach Literaturangaben erhaltenen Reaktionsprodukten konnte (8) jedenfalls nicht nachgewiesen werden.

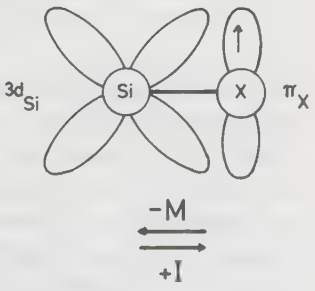
Ein Nachteil der strukturell untersuchten Tris(o-phenylendioxy)- und Bis(o-phenylendioxy)organo-Silicate besteht darin, daß sie unzersetzt nicht in Lösung gebracht werden können; damit ist ihre spektroskopische Untersuchung in Lösung ausgeschlossen. Außerdem entstehen sie durch komplizierte und unübersichtliche Gleichgewichtsreaktionen, die nur sehr schwer in gezielter Weise zu

beeinflussen sind, so daß zunächst ein Darstellungsverfahren für die freien komplexen Säuren (7) und (8), die ja in inerten organischen Lösungsmitteln gut löslich sein sollten, auszuarbeiten war.

In der Reihe der Siliciumverbindungen (5) bis (8) sollte nun der Einfluß der Koordinationszahl des Siliciums auf die Reaktivität dieser Verbindungen, die alle den gespannten 1,3,2-Benzodioxasilol-Ring enthalten, verfolgt werden. Bei der Diskussion denkbarer Mechanismen für nucleophile Substitutionsreaktionen an ringgespannten Siliciumverbindungen sollte auch das Problem molekularer Umordnungsprozesse berücksichtigt werden. Ausserdem sollte sich durch Anwendung geeigneter spektroskopischer Methoden der Einfluß von Koordinationszahl und Ladung des Siliciums auf das π-System des Liganden nachweisen lassen.

Charakteristisch für die Bindung Si-X ist die Wechselwirkung unbesetzter 3d-Orbitale des Siliciums mit benachbarten freien Elektronenpaaren n_X oder auch Mehrzentren π-Elektronensystemen.





Die π-Akzeptorwirkung der leeren $3d_{Si}$-Orbitale stellt einen negativen mesomeren Substituenteneffekt (-M-Effekt) dar; diesem ist der gegenüber Kohlenstoff verstärkte induktive Effekt (+I-Effekt) des Siliciums entgegengerichtet. Systematische physikalisch-chemische Untersuchungen, die es erlauben, die durch -M- und +I-Effekte hervorgerufenen Änderungen von Moleküleigenschaften gegeneinander abzugrenzen, sind in neuester Zeit von H. ALT und H. BOCK[73] durchgeführt worden. Allgemein kann man zur Beschreibung einer Bindung Si-X zwei Meßprinzipien anwenden:

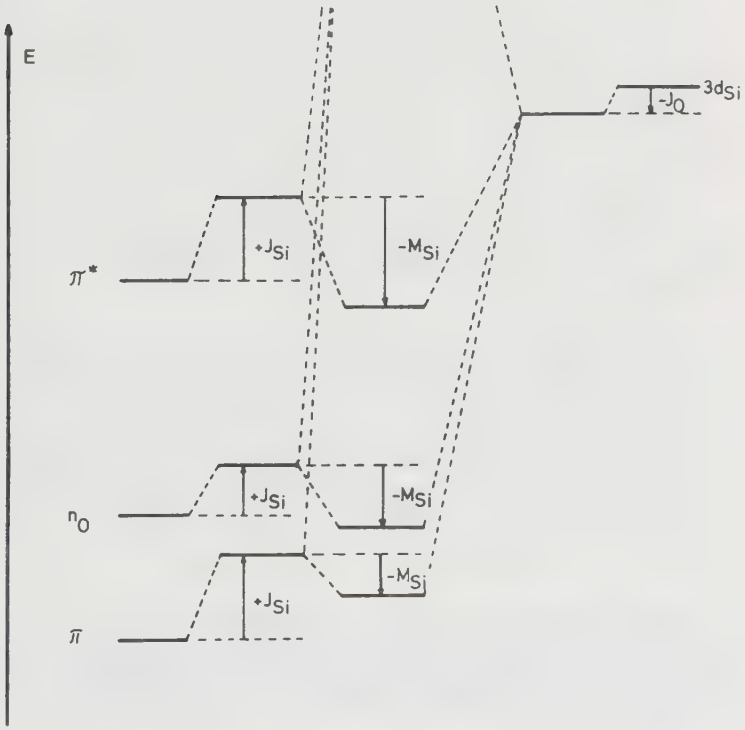
a) Bestimmung von Bindungsparametern wie Bindungsabständen, Valenzwinkeln, Kraftkonstanten, Dipolmomenten, Kernresonanz- und Kernquadrupolkopplungskonstanten.

b) Untersuchungen der durch den Substituenten R'_3-Si-X- oder R'_3-Si- hervorgerufenen energetischen Änderungen an einem π-Elektronensystem, mit dem das Silicium in Wechselwirkung steht.

Während nach a) nur Gesamteffekte erfaßt werden, erlaubt es das Meßprinzip b), da es nur auf energetische Änderungen am π-System anspricht, die Wechselwirkung zwischen den π-Elektronen und dem Substituenten näherungsweise isoliert zu betrachten.

Da es sich bei den hier untersuchten Verbindungen um Siloxyaromaten handelt, ist der Ausgangspunkt der Betrachtungen die Eigenschaft der unbesetzten 3d-Si-Orbitale, die Energie der freien Elektronenpaare am benachbarten Sauerstoffatom zu senken. Nun stört seinerseits ein Substituent X-R mit freien Elektronenpaaren n_X an einem π-Elektronensystem dieses nach Maßgabe seiner p_z/n_X-

Wechselwirkung. Ist der Rest R eine SiR'_3-Gruppe, so entsteht "Konkurrenz" um die freien Elektronenpaare n_X zwischen den p_z-Orbitalen des Aromaten einerseits und den 3d-Orbitalen des Siliciums andererseits. Dieser Sachverhalt soll anhand eines qualitativen HMO-Schemas veranschaulicht werden.



Wie das HMO-Schema zeigt, tritt durch den +I-Effekt des Siliciums eine energetische Anhebung aller wiedergegebenen Energiniveaus ein, sofern die Molekülorbitale keine Knotenebene am Substitutionszentrum aufweisen. Da die

untersuchten Systeme alternierend sind, ist wegen der damit verbundenen "Paar-Eigenschaften" eine gleichstarke induktive Destabilisierung bindender wie antibindender Zustände zu erwarten. Durch die induktive Elektronenabgabe des Siliciums steigt seine effektive Kernladungszahl, dadurch wird die Energie der 3d-Orbitale gesenkt, was einer "d-Orbital-Kontraktion" entspricht wie sie D.P. CRAIG, A. MACCOLL, R.S. NYHOLM, L.E. ORGEL und L.E. SUTTON[74] diskutiert haben. Durch diesen Effekt steigt die Akzeptorfunktion der unbesetzten 3d-Orbitale und senkt alle π- oder n_0-Orbitale in ihrer Energie, sofern sie keine Knotenebene am Substitutionsort besitzen und nicht orthogonal zueinander sind. Auch bei penta- und hexakovalenten Siliciumverbindungen sind d-Orbital-Wechselwirkungen zu erwarten, wie G. GIACOMETTI[75] anhand gruppentheoretischer Überlegungen zeigen konnte.

Untersuchungen der Energiezustände des Ligandensystems sollten es ermöglichen, Aussagen über die 3d-Acceptoreigenschaften des Siliciums zu machen, deren experimenteller Nachweis im Falle tetrakovalenter Verbindungen gelungen ist, über die aber im Falle von Verbindungen höherer Koordinationszahlen bislang noch nichts bekannt ist.

Energiezustände in π-Elektronensystemen lassen sich nach einer ganzen Reihe von Verfahren bestimmen. Aus experimentellen Gründen erscheinen zwei Verfahren geeignet:

1. Bestimmung der Ionisierungsenergien. Man erhält damit die relative Lage des obersten besetzten Molekülorbitals.

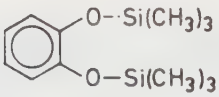
2. Charge-Transfer-Anregungsenergien von geeigneten Donator-Akzeptor-Komplexen lassen sich in günstigen Fällen mit Ionisierungsenergien korrelieren und geben zusätzlich Auskunft über tieferliegende π-Niveaus.

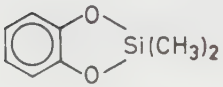
Mit Hilfe dieser beiden Verfahren lassen sich jedoch nur Energiezustände des Ligandensystems ermitteln; eine Information über den Ladungszustand des zentralen Siliciumatoms liefert die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (ESCA), die es erlaubt, die Bindungsenergien der 2s- und 2p-Elektronen des Siliciums zu ermitteln. Die Elektronenbindungsenergie ergibt sich aus der Differenz der Anregungsenergie und der kinetischen Energie der emittierten Elektronen; sie ist abhängig von der Abschirmung der Kernladung durch die elektronische Umgebung. Je geringer diese Abschirmung ist, desto größer ist die Bindungsenergie der Elektronen. Damit ist eine Abhängigkeit der Elektronenbindungsenergie kernnaher Elektronen vom Ladungs- und Bindungszustand des betreffenden Atoms nachweisbar. Vergleichende ESCA-spektroskopische Untersuchungen sollten es daher erlauben, die "effektive Ladung" des Siliciums in den o-Arylendioxykomplexen im Vergleich zu den tetrakovalenten Derivaten der Orthokieselsäure abzuschätzen.

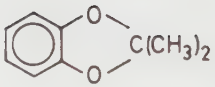
Nachstehende Verbindungen waren zu synthetisieren und die CT-Absorption ihrer Molekülkomplexe mit einem geeigneten Elektronenakzeptor zu untersuchen. Soweit möglich, sollten zur Ergänzung auch die Ionisierungsenergien bestimmt werden.

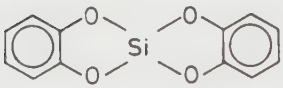
Die spektroskopischen Daten sollten dann auf der Grundlage des HMO-Verfahrens diskutiert werden.

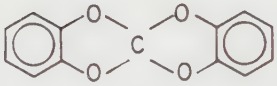
Koordinationszahl: 4

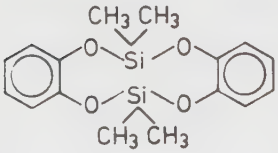




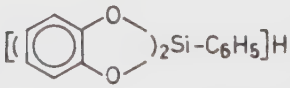


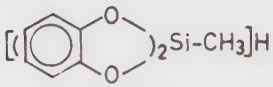




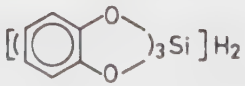


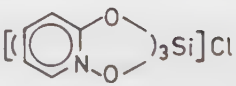
Koordinationszahl: 5

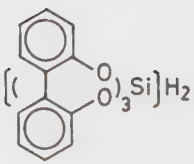


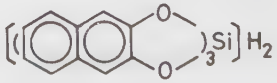


Koordinationszahl: 6









1.3. Literatur

1. A.ROSENHEIM u.O.SORGE,Ber.dtsch.chem.Ges.53,932 (1920).
2. A.ROSENHEIM,B.RAIBMANN u.G.SCHENDEL,Z.anorg.allg.Chem. 196,160 (1931)
3. G.R.LEVI u.G.PEYRONEL,Z.Kristallogr.Mineralog.Petrogr. Abt. A 92,190 (1935).
4. J.A.A.KETELAAR,Z.Kristallogr.Mineralog.Petrogr.Abt. A 92,155 (1935).
5. W.DILTHEY,Ber.dtsch.chem.Ges.36,923 (1903).
6. W.DILTHEY,Liebigs Ann.Chem.344,304 (1906).
7. S.K.DHAR,V.DORON u.S.KIRSCHNER,J.Amer.Chem.Soc.80,753 (1958).
8. A.WEISS u.D.HARVEY,Angew.Chem.77,347 (1965).
9. M.S.STISCHOW u.S.V.POPOWA,Geochimiya 10,837 (1961).
10. A.PREISINGER,Naturwissensch.49,345 (1962).
11. W.STÖBER,Beitr.z.Silicose-Forschung Sonderbd.6,35-48 (1965).
12. H.J.EMELEUS u.H.J.MILLER,J.Chem.Soc.1939,819.
13. A.B.BURG,J.Amer.Chem.Soc.76,2674 (1954). vgl.A.B.BURG in J.H.SIMONS "Fluorine Chemistry" Vol.I Acad.Press N.Y.,S.108-109.
14. E.A.V.EBSWORTH u.H.EMELEUS,J.Chem.Soc.1958,2150.
15. I.R.BEATTIE u.M.WEBSTER,J.Chem.Soc.1963,4285.
16. J.E.FERGUSSON,D.K.GRANT,R.H.HICKFORD u.C.J.WILKINS, J.Chem.Soc. 1959,49.
17. N.MILLER,Nature (London) 158,950 (1946).
18. C.J.WILKINS u.D.K.GRANT,J.Chem.Soc.1953,927.

19. E.SCHNELL,Monatsh.93,1136 (1962).

20. R.RUDMAN,W.C.HAMILTON,S.NOVIK u.T.D.GOLDFARB,J.Amer. Chem.Soc.89,5157 (1967).

21. M.G.WORONKOW u.G.ZELCANS,Khim.Geterosikl.Soedin 1966 (4) 511-14,ref.C.A.66,85780g (1967).

22. C.L.FRYE,G.E.VOGEL u.J.A.HALL,J.Amer.Chem.Soc.83,996 (1961).

23. A.HARDIN,J.Chem.Soc.1951,40.

24. U.WANNAGAT u.R.SCHWARZ,Z.anorg.allg.Chem.277,23 (1954).

25. R.G.AGGARWALL u.M.ONYSZUK,Can.J.Chem.41,876 (1963).

26. T.S.PIPER u.E.G.ROCHOW,J.Amer.Chem.Soc.76,4318 (1954).

27. K.ISSLEIB u.H.REINHOLD,Z.anorg.allg.Chem.314,113 (1962).

28. M.J.FRAZER,W.GERRARD u.R.TWAITS,J.Inorg.Nucl.Chem.25, 637 (1963).

29. L.R.BEATTIE,T.GILSON,M.WEBSTER u.P.MCQUILLAN,J.Chem. Soc.1964,238.

30. E.L.MUETTERTIES,J.Amer.Chem.Soc.82,1082 (1960).

31. A.V.BAIN,R.C.G.KILEAN u.M.WEBSTER,Acta.Cryst.Sect.B 1969,156-59.

32. I.R.BEATTIE,T.R.GILSON u.G.A.OZIN,J.Chem.Soc.(A) 1968, 2777-78.

33. D.C.KILEAN,Privatmitteilung cit.in Ref.32.

34. R.D.JOYNER,R.G.LINCK u.M.E.KENNEY,J.Inorg.Nucl.Chem. 15,387 (1960).

35. R.D.JOYNER u.M.E.KENNEY,Inorg.Chem.1,236 (1962).

36. J.N.ESPOSITO,J.E.LLOYD u.M.E.KENNEY,Inorg.Chem.5,1979 (1966).

37. R.TAUBE u.S.HERZOG,Z.Chem.2,208 u.225 (1962).

38. S.HERZOG u.F.KREBS,Naturwissensch.50,330 (1963).

39. D.KUMMER,H.KOESTER u.M.SPECK,Angew.Chem.81,574 (1969).

40. M.J.FRAZER u.B.RINNER,J.Chem.Soc.(A) 1968,69.

41. A.G.PINKUS,A.T.Y.KU,J.Inorg.Chem.34,1094 (1969).

42. G.SCHOTT,H.U.KIBBEL u.W.HILDEBRAND,Z.anorg.Chem.371, 81 (1969).

43. F.P.BOER,J.W.TURLEY u.J.J.FLYNN,J.Amer.Chem.Soc.90, 5102 (1968).

44. J.W.TURLEY u.F.P.BOER,J.Amer.Chem.Soc.91,4129 (1969).

45. J.W.TURLEY u.F.P.BOER,J.Amer.Chem.Soc.90,4026 (1968).

46. E.L.MUETTERTIES,H.ROESKY u.C.M.WRIGHT,J.Amer.Chem.Soc. 88,4856 (1966).

47. R.M.PIKE u.R.R.LUONGO,J.Amer.Chem.Soc.87,1403 (1965).

48. R.M.PIKE u.R.R.LUONGO,J.Amer.Chem.Soc.88,2972 (1966).

49. G.SCHOTT u.G.HENNEBERG,Z.anorg.allg.Chem.323,228 (1963).

50. G.SCHOTT u.G.HENNEBERG,Z.anorg.allg.Chem.352,36 (1967).

51. R.WEST,J.Org.Chem.23,1552 (1958).

52. R.WEST,J.Amer.Chem.Soc.80,3246 (1958).

53. A.WEISS u.D.HARVEY,Angew.Chem.76,818 (1964).

54. E.L.MUETTERTIES u.C.M.WRIGHT,J.Amer.Chem.Soc.86,5132 (1964).

55. E.L.MUETTERTIES u.C.M.WRIGHT,ibid.87,21 (1965).

56 E.L.MUETTERTIES u.C.M.WRIGHT,ibid.87,4706 (1965).

57. E.L.MUETTERTIES,J.Pure Appl.Chem.10,54 (1965).

58. R.MÜLLER,Z.Chem.5,220 (1965).

59. J.J.FLYNN u.F.P.BOER,J.Amer.Chem.Soc.91,5756 (1969).

60. A.ROSENHEIM,R.SCHNABEL u.R.BILECKI,Ber.dtsch.chem. Ges.48,447 (1915).

61. A.WEISS,G.REIFF u.G.HOFMANN in "Die Staublungenerkrankungen" Bd.3,Verlag Dr.Steinkopf,Darmstadt,1958,S.84.

62. A.WEISS,G.REIFF u.A.WEISS,Z.anorg.allg.Chem.311,151 (1961).

63. G.LAILACH,Dissertation,Heidelberg,1966.

64. K.F.DIEL,Dissertation,Heidelberg,1963.

65. P.A.W.DEAN,D.F.EVANS u.R.F.PHILLIPS,J.Chem.Soc.(A) 1969,363.

66. C.L.FRYE,J.Amer.Chem.Soc.86,3170 (1964).

67. F.P.BOER,J.J.FLYNN u.J.W.TURLEY,J.Amer.Chem.Soc.90, 6973 (1968).

68. M.Z.JACOVIC,Z.anorg.allg.Chem.288,324 (1956).

69. K.A.ANDRIANOV,A.V.VARLAMOV,L.M.KHANANASHVILI u.N.P. GASHNIKOVA,Bull.Acad.Scien.USSR,1968,622.

70. J.J.ZUCKERMANN,J.Chem.Soc.1962,873.

71. H.BARTELS u.H.ERLENMEYER,Helv.chim.Acta,47,7 (1964).

72. R.SCHWARZ u.W.KUCHEN,Z.anorg.allg.Chem.266,185 (1951).

73. H.BOCK u.H.ALT,J.Organometal.Chem.13,103 (1968).

74. D.P.CRAIG,A.MACCOLL,R.S.NYHOLM,L.E.ORGEL u.L.E.SUTTON, J.Chem.Soc.1954,332.

75. G.GIACOMETTI,J.Chem.Phys.23,2068 (1953).

B. Arylendioxyverbindungen des Siliciums der Koordinationszahl 6

2. o-Phenylendioxyverbindungen

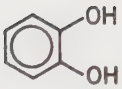
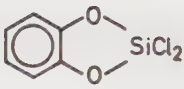
2.1. Ausgangspunkt

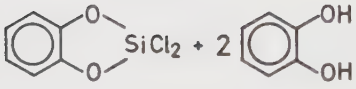
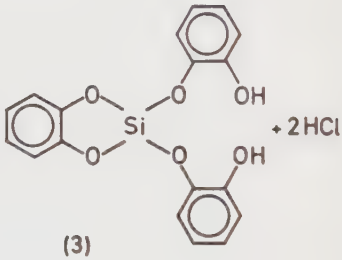
Schon 1920 berichteten A. ROSENHEIM und O. SORGE[1] über einen komplexen Kieselsäureester des Brenzcatechins und dessen Salze, die Silicium im sechsbindigem Zustand enthalten sollen. Der Syntheseweg, der sie zum Bis-Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicat (2) führte, ist von den Autoren nur sehr allgemein formuliert worden. Nach Gleichung 2.1 soll zunächst ein "Tribrenzcatechin-Siliconiumchlorid" (1) gebildet werden, eine Formulierung, die heute nicht mehr diskutabel erscheint. Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Pyridin in Äthanol liefert dann Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicat in guter Ausbeute in Form gut ausgebildeter Kristalle (Gleichung 2.2).

2.1 $SiCl_4 + 3C_6H_4(OH)_2 \longrightarrow \underset{(1)}{H_3\left[Si(O_2C_6H_4)_3\right]Cl} + 3HCl$

2.2 $\underset{(1)}{H_3\left[Si(O_2C_6H_4)_3\right]Cl} + 3C_5H_5N \longrightarrow \underset{(2)}{(C_5H_5NH)_2^+\left[Si(O_2C_6H_4)_3\right]^{2-}} + C_5H_5NHCl$

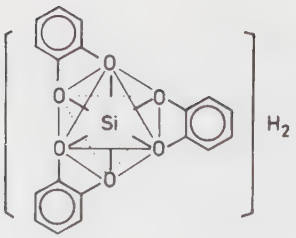
R. SCHWARZ und W. KUCHEN[2] beschreiben die Umsetzung 2.1 durch die Teilreaktionen 2.3 und 2.4. Während ROSENHEIM und Mitarbeiter das Reaktionsprodukt (1) als zersetzliche doppelbrechende Kristalle beschreiben, beobachten die Autoren späterer Veröffentlichungen[2,3,4] - eigene Beobachtungen sind damit in Übereinstimmung - die Bildung einer glasigen gelblichen Substanz, die kein Chlor mehr enthält.

2.3 $SiCl_4$ +  ⟶  + 2HCl

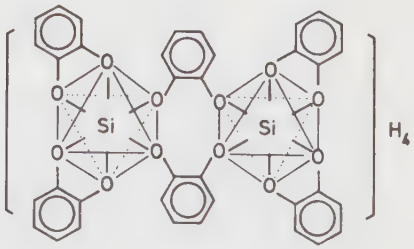
2.4  + 

(3)

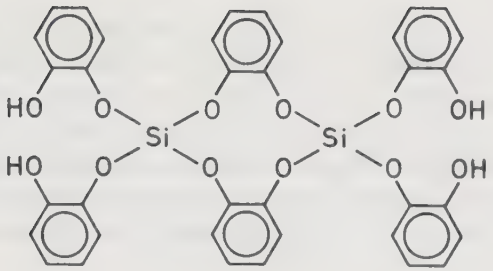
Die Analysendaten sind mit dem Konstitutionsvorschlag (3) vereinbar; in neuerer Zeit sind auch monomere[4] (4) und dimere Strukturen (5)[5] und (6)[3] vorgeschlagen worden.



(4)



(5)



(6)

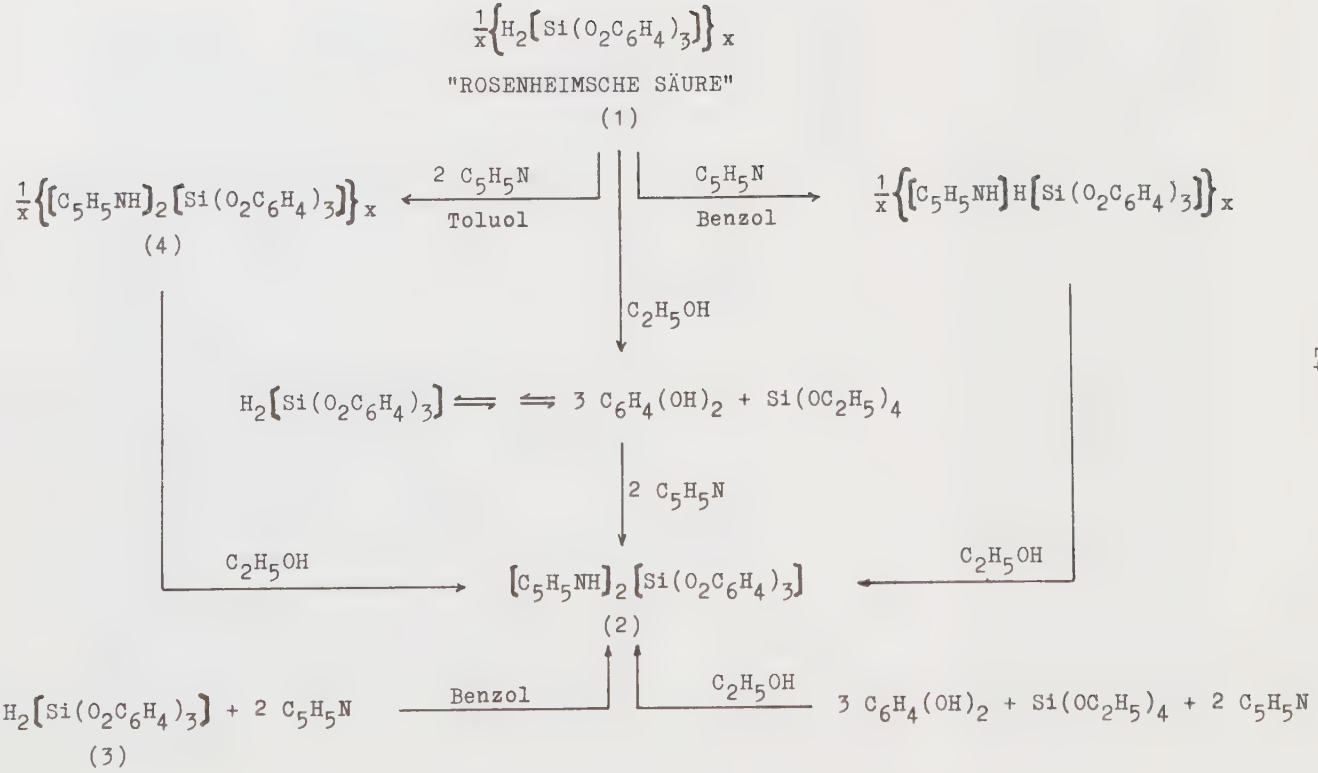
Wie noch gezeigt wird, kann für die "ROSENHEIMSCHE Tribrenzcatechinkieselsäure" der Konstitutionsvorschlag (4) nicht zutreffen. Die Verbindung reagiert in alkoholischer Lösung mit 2 Mol Pyridin zu einem Salz, dessen Analyse ROSENHEIM und Mitarbeiter zur Grundlage ihrer Formulierung als Bis-Pyridinium "Tribrenzcatechinsilicat" $(C_5H_5NH)_2\left[Si(O_2C_6H_4)_3\right]$ machten. Diese ursprüngliche (richtige) Formulierung ist auf Grund späterer Analysenergebnisse widerrufen worden[6]. J.J. FLYNN und F.P. BOER[7] konnten durch Röntgenstrukturbestimmungen an Einkristallen zeigen, daß die nach dem Verfahren ROSENHEIMS erhaltene Verbindung tatsächlich das Bis-Pyridiniumsalz der Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure ist, deren Anion nur geringe Abweichungen von der Oktaedersymmetrie (D_3) zeigt. Damit ist aber die Konstitution der als Zwischenprodukt auftretenden "ROSENHEIMSCHEN Tribrenzcatechinkieselsäure" noch keineswegs geklärt, da bei der Umsetzung mit Pyridin in Alkohol Reaktion mit dem Lösungsmittel erfolgt. Neben der offenen Frage nach der tatsächlichen Konstitution der "ROSENHEIMSCHEN Säure" ergibt sich das Problem, einen Syntheseweg für die freie monomere Tris(o-phenylendioxy)-kieselsäure zu finden, die dem strukturell gesicherten Pyridiniumsalz (2) zugrunde liegt. Monomere Tris(o-pheny-

lendioxy)kieselsäure sollte ähnlich wie die "ROSENHEIM-SCHE Säure" gute Löslichkeitseigenschaften in aprotischen organischen Lösungsmitteln besitzen und sollte daher als Ausgangspunkt für weitere Umsetzungen und für spektroskopische Untersuchungen geeigneter sein als ihre Salze, die in aprotischen Lösungsmitteln unlöslich sind und mit protonenaktiven Lösungsmitteln reagieren.

2.2. Eigenschaften und Reaktionen der komplexen "ROSENHEIM-SCHEN Säure"

Beim Nacharbeiten der Umsetzungen ROSENHEIMS[1] von Brenzcatechin mit Siliciumtetrachlorid im Molverhältnis 3 : 1 wird ein glasiges gelbliches Produkt erhalten. Die Analysendaten ($C_{gef.}$ = 60,98 %, $C_{ber.}$ = 61,06 %; $H_{gef.}$ = 4,28 %, $H_{ber.}$ = 3,98 %) sind mit den von H. BARTELS und H. ERLENMEYER[3] erhaltenen Werten für eine "Tribrenzcatechinkieselsäure" in Übereinstimmung. Über die Konstitution der Verbindung ist wenig bekannt. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol liefert Werte von 1050, 1027 und 1070. Das Molekulargewicht eines trimeren Moleküls würde 1063 betragen. Dagegen fand G. REIFF[8] ebenfalls auf kryoskopischem Wege Werte zwischen 617 und 690, die auf ein Dimeres hinweisen. In 1,2-Dibromäthan dagegen ergibt die kryoskopische Methode Werte um 1350, die einem tetrameren Molekül entsprechen würden. Bei allen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung in Lösung ist wegen der geringen Konzentration und der Empfindlichkeit der Substanz - auch bei sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln - in gewissem Umfange hydrolytische Zersetzung zu erwarten. Hinzu kommt, daß in den verwendeten verhältnismäßig unpolaren Lösungsmitteln Assoziatbildung

über Wasserstoffbrücken möglich erscheint, so daß ein zuverlässiger Wert für das Molekulargewicht nicht angegeben werden kann. Die Verbindung soll deshalb im folgenden $\{H_2[Si(O_2C_6H_4)_3]\}_x$ geschrieben und zur Unterscheidung von der monomeren Tris(o-phenylendioxy)-kieselsäure "ROSENHEIMSCHE Säure" genannt werden. Eine Übersicht über einige Reaktionen der "ROSENHEIMSCHEN Säure" gibt das nachstehende Schema.


$\frac{1}{x}\{H_2[Si(O_2C_6H_4)_3]\}_x$
"ROSENHEIMSCHE SÄURE"
(1)
$\frac{1}{x}\{[C_5H_5NH]_2[Si(O_2C_6H_4)_3]\}_x$
(4)
2 C_5H_5N
Toluol
C_5H_5N
Benzol
$\frac{1}{x}\{[C_5H_5NH]H[Si(O_2C_6H_4)_3]\}_x$
C_2H_5OH
$H_2[Si(O_2C_6H_4)_3]$ ⇌ ⇌ 3 $C_6H_4(OH)_2$ + $Si(OC_2H_5)_4$
2 C_5H_5N
C_2H_5OH
$[C_5H_5NH]_2[Si(O_2C_6H_4)_3]$
(2)
C_2H_5OH
$H_2[Si(O_2C_6H_4)_3]$ + 2 C_5H_5N
(3)
Benzol
C_2H_5OH
3 $C_6H_4(OH)_2$ + $Si(OC_2H_5)_4$ + 2 C_5H_5N

Setzt man "ROSENHEIMSCHE Säure" (1) im inerten organischen Lösungsmittel, wie Toluol oder Benzol unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit (am besten unter trockenem Stickstoff) mit einem geringen Überschuß an Pyridin um, so entsteht nicht das Bis-Pyridinium Tris-(o-phenylendioxy)silicat (2), sondern ein anderes Pyridiniumsalz (4), wie aus dem Vergleich der entsprechenden Pulveraufnahmen nach DEBYE-SCHERRER eindeutig hervorgeht. Dagegen reagiert Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure (3), auf deren Darstellung noch eingegangen wird, unter diesen Bedingungen zum strukturell untersuchten Bis-Pyridiniumsalz (2), wie sich auf röntgenographischem Wege leicht zeigen läßt. Elementaranalytisch lassen sich innerhalb der Fehlergrenzen keine Unterschiede zwischen den Bis-Pyridiniumsalzen (2) und (4) feststellen.

Löst man die komplexe Säure ROSENHEIMS (1) in Alkohol, so liegen Solvolysegleichgewichte vor, die an der Abscheidung von Brenzcatechin zu erkennen sind, falls man in einer zu geringen Menge Alkohol löst oder den Alkohol bei Zimmertemperatur im Vakuum entfernt. Solvolysegleichgewichte sind, wenn man die Empfindlichkeit der komplexen "ROSENHEIMSCHEN Säure" gegenüber Feuchtigkeit betrachtet, durchaus zu erwarten. Pyridinzugabe zu einer alkoholischen Lösung der "ROSENHEIMSCHEN Säure" führt dann auch zur Abscheidung des kristallinen Bis-Pyridiniumsalzes der Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure (2) und nicht zum Bis-Pyridiniumsalz der "ROSENHEIMSCHEN Säure" (4). Daraus folgt, daß im Alkoholysegleichgewicht die monomere Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure (3) vorliegt, deren Bis-Pyridiniumsalz als schwerlöslichste Verbindung ausfällt. Ob die "ROSENHEIMSCHE Säure" im Solvolylsegleichgewicht in nennenswerten Umfang existiert, ist unsicher. Die Salze (4) und (5) werden beim Versuch,

sie aus absolutem Äthanol umzukristallisieren, ebenfalls in (2) umgewandelt. Der Identitätsbeweis erfolgte auch hier auf röntgenografischem Wege durch Vergleich der Pulverdiagramme. Wenn das Reaktionsschema richtig ist, sollte Bis-Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicat (2) auch aus Kieselsäuretetraäthylester, Brenzcatechin und Pyridin in Äthanol zu erhalten sein. Das ist auch der Fall; bloßes Erwärmen der Komponenten liefert (2) in guter Ausbeute.

2.3. Darstellungsverfahren für die freie Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure und ihre Reaktionen

Da die Reaktion von Siliciumtetrachlorid und Brenzcatechin im Molverhältnis 1 : 3 in Äther nicht zur Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure führt, liegt es nahe, die Reaktion in anderen, weniger polaren Lösungsmitteln zu untersuchen, da es denkbar erscheint, daß durch die Donatoreigenschaften der freien Elektronenpaare am Äthersauerstoff die Reaktion beeinflußt wird. Beim Rückflußkochen der Komponenten in Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol und Methylenchlorid ist aber nur in sehr geringem Umfang die Bildung harzartiger Produkte zu beobachten, die keine konstanten Analysenwerte aufweisen. Aus diesem Grund wurde geschmolzenes Brenzcatechin unter trockenem Stickstoff direkt mit Siliciumtetrachlorid umgesetzt.

Dabei bildet sich zunächst ein farbloser Niederschlag, der dann von überschüssigem Brenzcatechin mit roter Farbe gelöst wird. Das so erhaltene Reaktionsprodukt ist in Benzol sehr gut löslich und kann von geringen Mengen schwerlöslicher Nebenprodukte und der Hauptmenge an überschüssigem Brenzcatechin, das in kaltem Benzol nur wenig gelöst wird, abgetrennt werden. Durch anschließendes Erwärmen im Hochvakuum lassen sich dann Brenzcatechin und andere flüchtige Bestandteile entfernen. Alle Versuche, die Substanz zur Kristallisation zu bringen, sind bisher mißlungen. Anwendung chromatografischer Methoden, mit dem Ziel festzustellen, ob die rote Farbe der Substanz auf Verunreinigung beruht, führten trotz hydrophobierter Adsorptionsmittel entweder zur Zersetzung oder zu keiner Auftrennung in mehrere Fraktionen. Die Absorptionsbande des Reaktionsproduktes im sichtbaren Gebiet liegt bei 19000 cm^{-1}. Das Kernresonanzspektrum zeigt zwei Singuletts bei τ = 3,08 und τ = 4,14 (Lösungsmittel: $CDCl_3$; Standard: TMS extern).

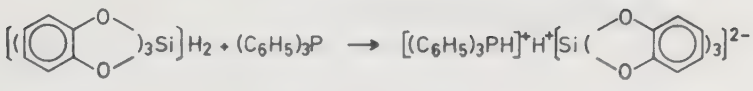
Setzt man die so erhaltene Substanz in absolutem Benzol mit 2 Mol Pyridin um, so erhält man ein gelbes Produkt, dessen Pulveraufnahmen die gleichen Linien zeigen wie das von J.J. FLYNN und F.P. BOER[7] untersuchte Bis-Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicat. Zusätzlich treten jedoch Linien auf, die dem Bis-Pyridiniumsalz der "ROSENHEIMSCHEN Säure" zuzuordnen sind. Pulveraufnahme Nr. 1). Die Substanz ist demnach durch "ROSENHEIMSCHE Säure" verunreinigt. Da die Reinheit des Reaktionsproduktes nicht als befriedigend anzusehen ist, wurde ein weiteres Verfahren gesucht, in dem störende Nebenreaktionen vermieden werden können.

In Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Dichlormethan läßt sich eine Reaktion im Sinne von Gleichung 2.3 nur dann erzwingen, wenn es gelingt, den entstehenden Chlorwasserstoff weitgehend zu entfernen. Offensichtlich liegt das Gleichgewicht der Reaktion in diesen Lösungsmitteln fast ganz auf der Seite der Ausgangsverbindungen, so daß es notwendig ist, sehr geringe Mengen Chlorwasserstoff laufend abzutrennen. Das gelingt, indem man das Lösungsmittel laufend abdestilliert und gleichzeitig durch frisches ersetzt. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet, dessen Siedepunkt von 40°C deutlich unter dem des Siliciumtetrachlorids von 57,6°C liegt. Eine Destillationsapparatur mit guter Trennleistung ermöglicht es, die Reaktion mit befriedigender Ausbeute in einigen Tagen durchzuführen. Mitgerissenes Siliciumtetrachlorid wird während der Reaktion gravimetrisch als SiO_2 bestimmt und die entsprechende Menge dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zunächst bei Normaldruck, dann im Vakuum, erhält man ein rotes Harz, das in möglichst wenig kaltem Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst wird; dabei bleibt Brenzcatechin zusammen mit einer farblosen Verunreinigung zurück. Abziehen des Lösungsmittels und anschließendes Erwärmen im Hochvakuum befreit die Substanz von Brenzcatechin und anderen flüchtigen Bestandteilen. Man erhält Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure als ein rotes Glas. Pulveraufnahmen ihres Bis-Pyridiniumsalzes, hergestellt in benzolischer Lösung, zeigen keine Verunreinigungen mehr.

Das ^{1}HNMR-Spektrum zeigt 2 Singuletts bei τ = 3,22 und τ = 4,10 (Lösungsmittel: CCl_4; Standard: TMS, intern). Die Säureprotonen erscheinen bei τ = 4,10. Die Verbindung reagiert als starke Säure auch mit schwachen Basen.

Mit Triphenylphosphin wird in Benzol ein saures Triphenylphosphoniumsalz gebildet:



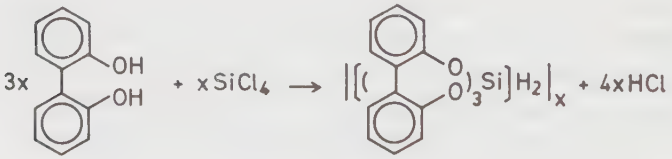
Das Reaktionsprodukt ist glasartig amorph und in heißem Benzol oder Toluol verhältnismäßig gut, in der Kälte dagegen schwer löslich und läßt sich deshalb durch Umfällen reinigen.

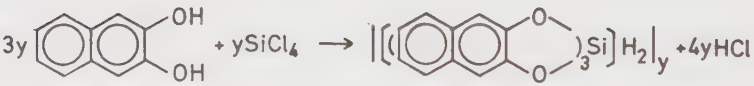
Gibt man zu einer benzolischen Lösung der komplexen Säure Äther, so entsteht ein weißer, klebriger Niederschlag, der sich nicht filtrieren läßt. Es erscheint möglich, daß der Äthersauerstoff durch die komplexe Säure protoniert wird. Wegen dieser Eigenschaft sind Äther als Lösungsmittel für die komplexen Säuren ungeeignet.

3. Systeme mit 2-Hydroxypyridin-N-oxid, 2,2'-Dihydroxybiphenyl und 2,3-Dihydroxynaphtalin als Liganden

3.1. Darstellung und Eigenschaften

Nachdem Brenzcatechin in der Schmelze und in Lösung zur hexakovalenten Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure reagieren kann, lag es nahe, die Reaktion auch mit anderen o-Dihydroxyarenen zu versuchen. Die Umsetzung von 2,3'-Dihydroxybiphenyl bzw. 2,3-Dihydroxynaphtalin mit Siliciumtetrachlorid in der Schmelze im Molverhältnis 1 : 3 liefert nur unlösliche Reaktionsprodukte.

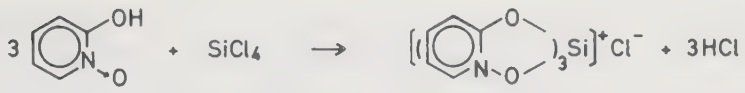




Die nicht umgesetzten Anteile der Dihydroxyarene lassen sich im Hochvakuum unter verhältnismäßig milden Bedingungen entfernen. Erwartungsgemäß führen jedoch Versuche, die Reaktionsprodukte durch Sublimation im Hochvakuum zu reinigen, zur Zersetzung. Die Analysenergebnisse der Reaktionsprodukte sprechen für ein Verhältnis von Silicium : Ligand von 1 : 3.

Angesichts der zu erwartenden Schwierigkeiten wurden keine weiteren Versuche unternommen, die wahrscheinlich poly-

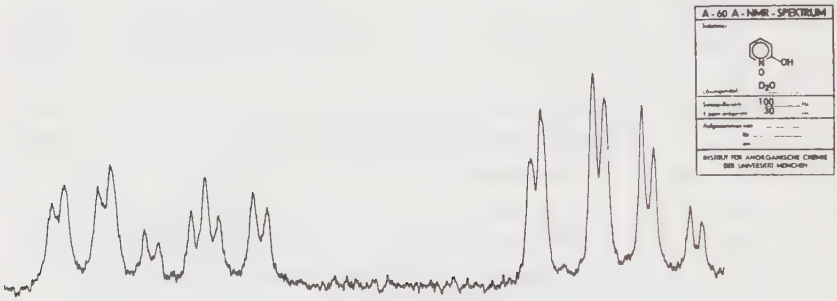
meren Reaktionsprodukte näher zu charakterisieren. Dagegen bildet sich der Siliciumkomplex mit 2-Hydroxypyridin-N-oxid in Anlehnung an die Synthese von A. WEISS und D. HARVEY[9] in glatter Reaktion, wenn bestimmte Reaktionsbedingungen eingehalten werden.



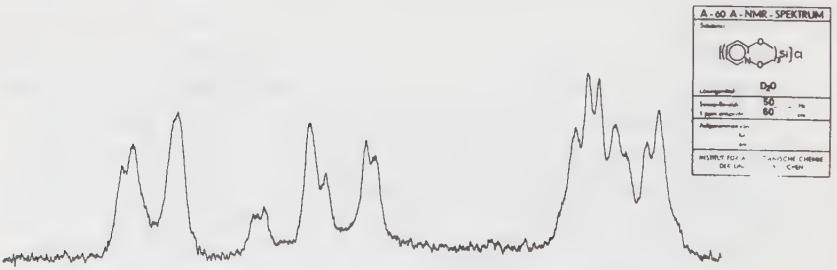
Auch gut ausgebildete Einkristalle, wie sie für Röntgenstrukturuntersuchungen erforderlich sind und bisher nicht zugänglich waren, lassen sich gewinnen. Allerdings enthalten sie Lösungsmittel. Die Analyse der bei ca. $25^{\circ}/10^{-1}$torr getrockneten, aber noch klaren Kristalle paßt am besten zu einer Formulierung als $(C_5H_4NO_2)_3SiCl \cdot 2C_2H_2Cl_4$. Unter Berücksichtigung dieses Lösungsmittelgehalts ergibt die Elementaranalyse: $C_{gef.}$ = 29,34 %, $C_{ber.}$ = 31,27 %; $H_{gef.}$ = 2,42, $H_{ber.}$ = 2,21 %. Setzt man die Kristalle bei Zimmertemperatur einem Vakuum von 10^{-4}torr aus, so beginnen sie undurchsichtig zu werden; bei etwa $50^{\circ}/10^{-4}$torr wird weiteres Lösungsmittel rasch abgegeben und man erhält matte, weiße, spröde Kriställchen. Erst bei $140^{\circ}/10^{-4}$torr wird das Lösungsmittel in wenigen Stunden vollständig entfernt. Mit der Abgabe des Lösungsmittels ändert sich das Kristallgitter, wie sich anhand von Pulveraufnahmen (Nr. 2, 3) gut verfolgen läßt. Die Analyse der getrockneten Substanz ergibt: $C_{gef.}$ = 44,65 %, $C_{ber.}$ = 45,74 %; $H_{gef.}$ = 2,94 %, $H_{ber.}$ = 3,06 %, $N_{gef.}$ = 10,47 %, $N_{ber.}$ = 10,60 %.

Die Verbindung zeigt keinen Schmelzpunkt, bei Temperaturen von über 300°C beginnt sie sich dunkel zu färben. Da der Komplex kurze Zeit in Wasser beständig ist, können

^{1}HNMR-Spektren in D_2O ohne merkliche Zersetzung aufgenommen werden. Vergleicht man das Spektrum mit dem des freien 2-Hydroxypyridin-N-oxids in D_2O, so kann man auch ohne exakte Analyse des 4-Spinsystems auf die Gleichwertigkeit der drei 2-Hydroxypyridin-N-oxid Reste im Komplex schließen.



^{1}H-NMR-Signale der Ringprotonen von 2-Hydroxypyridin-N-oxid.



^{1}H-NMR-Spektrum von Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconium-chlorid.

3.2. Literatur

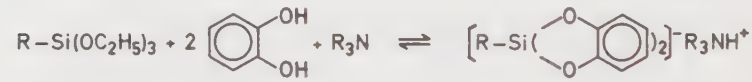
1. A.ROSENHEIM u.O.SORGE,Ber.dtsch.chem.Ges.53,938 (1920).
2. R.SCHWARZ u.W.KUCHEN,Z.anorg.allg.Chem.266,185 (1951).
3. A.WEISS,G.REIFF u.A.WEISS,Z.anorg.allg.Chem.311,151 (1961).
4. H.BARTELS u.H.ERLENMEYER,Helv.Chim.Acta 47,13 (1964).
5. K.F.DIEL,Dissertation,Heidelberg,1963.
6. A.ROSENHEIM,B.RAIBMANN u.G.SCHENDEL,Z.anorg.allg.Chem. 196,160 (1931).
7. J.J.FLYNN u.F.P.BOER,J.Amer.Chem.Soc.91,5756 (1969).
8. G.REIFF,Dissertation,Darmstadt,1959.
9. A.WEISS u.D.HARVEY,Angew.Chem.76,818 (1964).

C. o-Arylendioxyverbindungen des Siliciums der Koordinationszahl 5

4. Bis-(o-phenylendioxy)organokieselsäuren

4.1. Ausgangspunkt

Über Salze von Bis-(o-phenylendioxy)organokieselsäuren hat zuerst C.L. FRYE[1] berichtet; sie bilden sich in alkoholischer Lösung aus Organotrialkoxysilan, Brenzcatechin und Stickstoffbase nach Gleichung 4.1 in guter Ausbeute. Die Stärke der verwendeten Basen reichte vom Pyridin bis zu quartären Ammonium-Hydroxiden.



4.1

FRYE erklärt die Bildungstendenz des pentakovalenten Komplexes in alkoholischer Lösung mit dessen großer "Stabilität gegenüber Solvolyse", die seiner Ansicht darauf beruht, daß die negative Ladung des Anions (1) über die aromatischen Ringe delokalisiert werden kann. Allerdings verzichtet FRYE darauf, mesomere Grenzstrukturen zu formulieren. Die Formal-Ladung von -1 des Siliciums entsteht jedoch dadurch, daß die Zahl der σ-Bindungen des Siliciums größer ist als die Zahl seiner Valenzelektronen. Wegen der Orthogonalität von σ- und π-Bindungen (π - σ -Separation) ist im Rahmen der LCAO-Verfahren eine konjugative Delokalisierung dieser negativen Ladung über die Arylenringe in erster Näherung nicht möglich. Wegen des starken -I-Effektes der Sauerstoffatome sollte das Siliciumatom eher eine positive und die Sauerstoffatome eine negative Partial-Ladung besitzen.

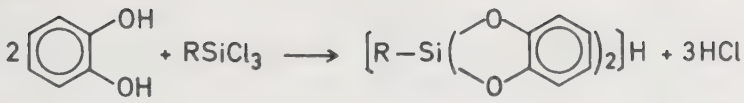
Die Bildung von kristallinen Bis(o-phenylendioxy)silicaten aus alkoholischer Lösung ist nicht notwendig mit deren besonderer Beständigkeit gegenüber Solvolyse (bzw. Alkoholyse) gleichzusetzen, wenn man Reaktion 4.1 als Gleichgewichtsreaktion auffaßt und neben dem Bildungs-Solvolyse Gleichgewicht auch das Lösungsgleichgewicht des Komplexsalzes berücksichtigt. Man kann voraussetzen, daß die Salze der Bis(o-phenylendioxy)organokieselsäuren das jeweils kleinste Löslichkeitsprodukt aller Komponenten im Reaktionsgleichgewicht besitzen. Wenn das Löslichkeitsprodukt des Bis(o-phenylendioxy)organosilicats ausreichend klein ist, kann Übersättigung der Lösung schon eintreten, bevor die Gleichgewichtskonzentration des komplexen Anions erreicht ist. Auf diese Weise wird durch Kristallisation das Reaktionsgleichgewicht 4.1 laufend in Richtung der Komplexsalzbildung verschoben, so daß Bis(o-phenylendioxy)organosilicate in guter Ausbeute auch dann aus alkoholischer Lösung hergestellt werden können, wenn der gelöste Komplex in größerem Umfang durch Alkohol solvolysiert wird.

Analoge Verhältnisse beobachtet man beim schon diskutierten Bildungsgleichgewicht des Bis-Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicats aus alkoholischer Lösung. Die Tatsache, daß auch mit schwachen Basen wie Pyridin die Bil-

dung der komplexen Organosilicate beobachtet wird, bedeutet, daß Bis(o-phenylendioxy)organokieselsäuren starke Säuren sein müssen; ihre große Acidität ist aber nur unter der Annahme verständlich, daß in den Bis(o-phenylendioxy)organosilicaten die Koordinationszahl 4 des Siliciums überschritten wird. Die IR-Spektren der Bis-(o-phenylendioxy)organosilicate zeigen je nach Verbindung eine starke Bande zwischen 769 und 826 cm^{-1}, die C.L. FRYE[1] der Si-O-Valenzschwingung zuordnet, die gegenüber der sonst zu beobachtenden IR-Absorption der Si-O-Bindung zwischen 917 und 980 cm^{-1} langwellig verschoben ist, was auf einen größeren Si-O-Bindungsabstand hinweist. Diese Ergebnisse führten FRYE dazu, für die Verbindungsklasse die Koordinationszahl 5 am Silicium zu postulieren. Neueste Röntgenstrukturbestimmungen am Tetramethylammonium Bis(o-phenylendioxy)phenylsilicat bestätigten die Koordinationszahl 5 des Siliciums und ergaben Si-O-Bindungsabstände von 1,70 bis 1,794 Å gegenüber den sonst beobachteten Bindungsabständen tetraedrischer Si-O-Bindungen zwischen 1,61 und 1,67 Å.

4.2. Darstellung und Eigenschaften der freien pentakovalenten Bis(o-phenylendioxy)organokieselsäuren

Die freien Bis(o-phenylendioxy)organokieselsäuren waren bislang unbekannt. Zu ihrer Darstellung sind wie im Falle der Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure zwei Verfahren möglich. Das erste besteht in der Umsetzung von geschmolzenem Brenzcatechin mit dem entsprechenden Organotrichlorsilan.

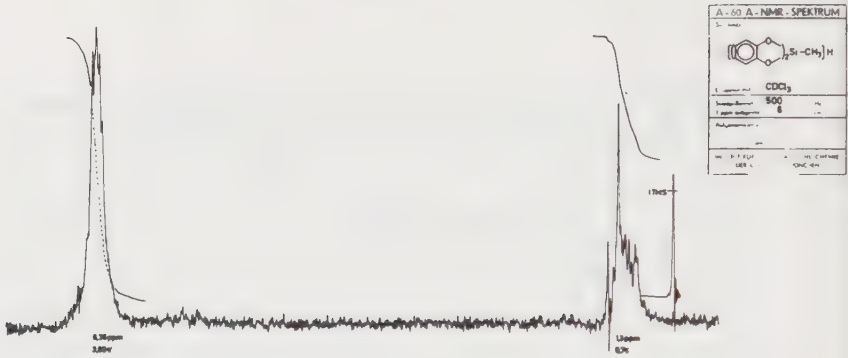


4.2 $R = -CH_3, -C_6H_5$

Die Aufarbeitung und Reinigung der Reaktionsprodukte erfolgt wie bei der Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure beschrieben. Beim zweiten Verfahren wird das Organotrichlorsilan in Dichlormethan mit dem Brenzcatechin zur Reaktion gebracht. Das Entfernen des dabei entstehenden Chlorwasserstoffs aus dem Reaktionsgleichgewicht erfordert ebenso wie bei der Darstellung der Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure einigen apparativen Aufwand. Als Organotrichlorsilane wurden bei beiden Verfahren Methyltrichlorsilan und Phenyltrichlorsilan verwendet. Man erhält die Bis(o-phenylendioxy)organokieselsäuren als feuchtigkeitsempfindliche, glasige, leicht rosa gefärbte Massen. Die Verbindungen sind löslich in Benzol, Toluol, Chloroform und Dichlormethan, dagegen unlöslich in Petroläther. Lösungsmittel wie Aceton und Dimethylformamid führen ebenso wie Alkohol zu Abbaureaktionen.

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Methyl- und Phenylverbindung sind nicht sehr signifikant. Auffallend ist aber die Aufspaltung des Methylsignals, die vermutlich durch das acide Proton entsteht, dessen Signal nicht beobachtet wird.

Pulveraufnahmen nach DEBYE-SCHERRER zeigen, daß Bis-(o-phenylendioxy)organokieselsäuren im Gegensatz zu ihren Alkylammoniumsalzen amorph sind.

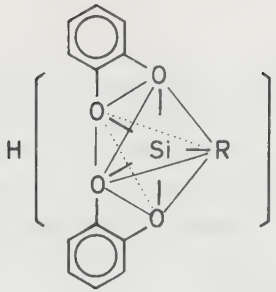


^{1}H-NMR-Spektrum von Bis(o-phenylendioxy)methylkieselsäure.

Durch die Salzbildungsreaktion ergibt sich die Möglichkeit, die Konstitution der komplexen Organokieselsäuren zu beweisen und Aufschluß über ihren Reinheitsgrad zu erhalten. Leider ist das am genauesten untersuchte Komplexsalz, das Tetramethylammonium Bis(o-phenylendioxy)-phenylsilicat, dessen Struktur von F.P. BOER, J.J. FLYNN und J.W. TURLEY[2] auf röntgenographischem Wege geklärt werden konnte, nicht aus Organokieselsäure und Tetramethylammoniumhydroxid erhältlich und scheidet deshalb als Vergleichsubstanz für röntgenographische Untersuchungen aus, weil das nach der Reaktion

$$4.3 \quad H\left[Ph\text{-}Si(O_2C_6H_4)_2\right] + Me_4NOH \rightarrow Me_4N\left[Ph\text{-}Si(O_2C_6H_4)_2\right] + H_2O$$

gebildete Wasser zersetzend auf die komplexe Organokieselsäure einwirkt. Der Übergang vom Tetraalkylammonium- zum Trialkylammonium-Kation hat sicher keinen nennenswerten Einfluß auf die Geometrie am Siliciumatom, die von den Autoren als verzerrte trigonale Bipyramide (TBP) beschrieben wird, in der die Sauerstoffatome jedes Brenzcatechinrestes jeweils eine äquatoriale und eine apicale Position einnehmen. Der Phenylrest besetzt die dritte äquatoriale Position.



Diese Anordnung entspricht der allgemeinen Erfahrung, daß in trigonal-bipyramidalen Systemen die Liganden mit der höchsten Elektronegativität (in diesem Falle die Sauerstoffatome) die apicalen Positionen besetzen [3-8]. Man darf annehmen, daß dieses Strukturprinzip auch für die komplexen Trialkylammoniumsalze zutrifft, die sowohl nach dem Verfahren FRYES als auch durch direkte Umsetzung der Organokieselsäuren mit Trialkylamin erhalten werden.

4.4 $H\left[R\text{-}Si(O_2C_6H_4)_2\right] + R_3N \longrightarrow R_3NH\left[R\text{-}Si(O_2C_6H_4)_2\right]$

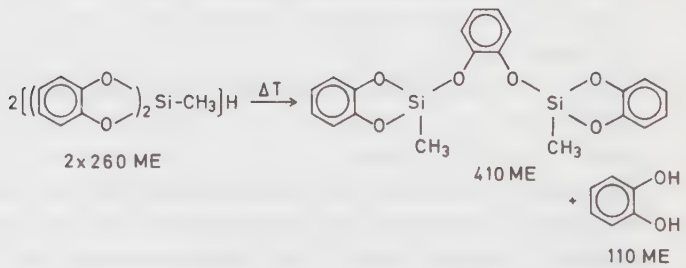
Die Identität der nach beiden Verfahren erhaltenen Triäthylammonium Bis(o-phenylendioxy)phenylsilicate ergibt sich aus ihren Pulverdiagrammen (Nr. 4 und Nr. 5) ihrem Schmelzpunkt (Mischschmelzpunkt ohne Depression) und den IR-Spektren. Gleichzeitig stellen die Pulveraufnahmen und die IR-Spektren in gewisser Hinsicht auch ein Reinheitskriterium der verwendeten komplexen Säuren dar, da auch Verunreinigungen, die Silicium enthalten, mit Triäthylamin Addukte bzw. Salze bilden könnten, die wahrscheinlich in Benzol schwerlöslich sind, was an zusätzlichen Linien in den Pulverdiagrammen bzw. an neuen IR-Banden zu erkennen wäre. Es werden jedoch keine neuen Linien und keine neuen IR-Banden beobachtet.

Trialkylammonium oder Pyridinium Bis(o-phenylendioxy)-methylsilicate konnten nach dem Verfahren von FRYE nicht erhalten werden; zu große Löslichkeit in Alkohol ist wahrscheinlich der Grund für das Ausbleiben der Kristallisation. Dagegen gelingt die Darstellung durch direkte Umsetzung der entsprechenden Base mit Bis(o-phenylendioxy)methylkieselsäure im inerten Lösungsmittel ohne Schwierigkeiten.

Bis(o-phenylendioxy)methylkieselsäure läßt sich, wenn auch unter partieller Zersetzung durch die erforderliche Probentemperatur von über 190°C, massenspektroskopisch untersuchen.

Neben dem Molekülpeak M = 260 ME beobachtet man Bruchstücke höherer Masse. Das größte Massenbruchstück M' = 410 ME besitzt gleichzeitig die höchste Intensität; es ist wahrscheinlich das Molekularion einer Verbindung, die durch Kondensation von zwei Molekülen Bis(o-phenylendioxy)methylkieselsäure möglicherweise nach Gleichung 4.5 auf Grund der hohen Probentemperatur entsteht.

4.5

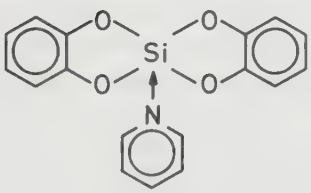


Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß bei niedrigeren Probentemperaturen zunächst nur das Molekularion des Brenzcatechins beobachtet wird. Die Bruchstücke im Bereich 260 - 410 ME können als Abbauprodukte der Verbindung mit M' = 410 ME gedeutet werden.

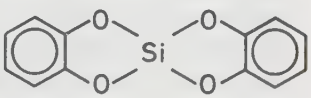
5. Pyridinaddukte von Bis(o-phenylendioxy)silanen

5.1. Ausgangspunkt

In der Reihe der Kieselsäureester des Brenzcatechins mit pentakovalentem Silicium ist Bis(o-phenylendioxy)-silan-Pyridin (1) von Interesse. Während die Existenz des instabilen Bis(o-phenylendioxy)silan (2) bislang nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, wird das Pyridinaddukt, dessen Konstitution allerdings nicht vollständig gesichert erscheint, von M.C. SILOX YODER und J.J. ZUCKERMANN[9] als stabile Verbindung beschrieben.



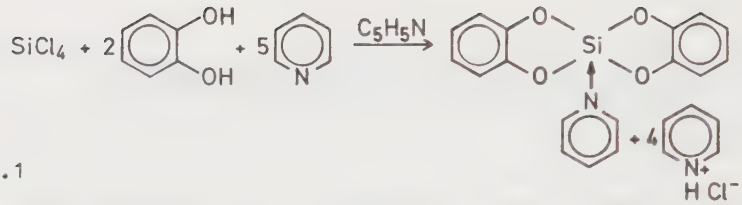
(1)



(2)

Da eine Substanz gleicher analytischer Zusammensetzung beim thermischen Abbau von Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicat entsteht, erscheint die genauere Untersuchung der Zusammenhänge wünschenswert.

Die Synthese von M.C. SILOX YODER und J.J. ZUCKERMANN besteht aus der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid und Brenzcatechin in siedendem Pyridin. Das 1 : 1 Addukt entsteht unabhängig von der Reihenfolge, in der die Komponenten zugegeben werden.

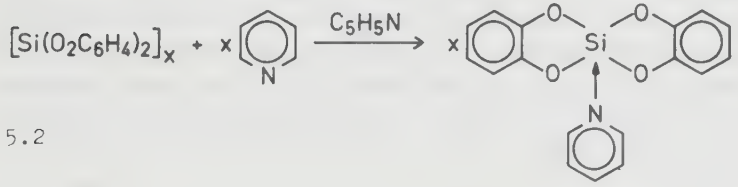


5.1

Auch Bis(o-phenylendioxy)silan-Triäthylamin kann nach dem gleichen Syntheseprinzip erhalten werden. Die Löslichkeit des Triäthylaminadduktes in Chloroform erlaubt die Aufnahme von ^{1}HNMR-Spektren. Die Differenz der chemischen Verschiebung Δ zwischen den Signalen der Methyl- und Methylenprotonen in Verbindungen vom Typ $(CH_3CH_2)_nX$ kann mit der Elektronegativität von X korreliert werden[10] und hängt von der Ladung am Atom X ab. M.C. SILOX YODER und J.J. ZUCKERMANN ermitteln im Bis(o-phenylendioxy)silan-Triäthylamin Δ zu 114 Hz; die Werte quartärer Ammoniumsalze (Δ = 118 Hz)[11] sind davon nur wenig verschieden. Triäthylamin selbst weist einen Δ-Wert von 85 Hz auf. Die Meßergebnisse bestätigen die Donatoreigenschaften des Triäthylamins. Die Kernresonanzspektren der Verbindung sind jedoch ebenso mit einem größeren Molekül gleicher Bruttozusammensetzung zu vereinbaren, in dem die Triäthylamin-Reste gleichwertig angeordnet sind. Leider liegen von M.C. SILOX YODER und J.J. ZUCKERMANN keine Angaben über die Molekulargewichte von Bis(o-phenylendioxy)silan-Triäthylamin und -Pyridin vor, so daß der monomere Strukturvorschlag nicht als bewiesen gelten kann.

5.2. Darstellung von Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin aus oligomerem Bis(o-phenylendioxy)silan

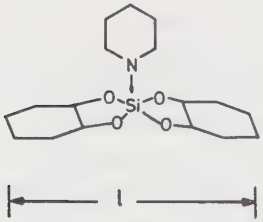
Die Umsetzung von Brenzcatechin mit Siliciumtetrachlorid in Äther führt bei kürzerer Reaktionsdauer und verdünnterer Lösung als bei der Synthese der "ROSENHEIM' SCHEN Tribrenzcatechinkieselsäure" beschrieben zu einer kristallinen Verbindung. Aus den Analysenergebnissen folgt ein Verhältnis von Silicium : Brenzcatechin von 1 : 2. Die Verbindung entsteht auch, wenn Brenzcatechin im Überschuß eingesetzt wird. Sie wird in Abschnitt D näher beschrieben und ist mit Sicherheit kein monomeres Bis(o-phenylendioxy)silan. Nach 24stündigem Erhitzen unter Rückfluß in trockenem Pyridin wird ein kristallines Reaktionsprodukt erhalten, dessen Pulveraufnahmen, Schmelzpunkt und IR-Spektrum die Identität mit der Verbindung beweisen, die M.C. SILOX YODER und J.J. ZUCKERMANN als Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin beschreiben.



5.2

Es stellt sich nun die Frage, ob durch Einwirkung von Pyridin ein Abbau des Oligomeren zum Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin im Sinne von Gleichung 5.2 erfolgt ist, oder ob das von M.C. SILOX YODER und J.J. ZUCKERMANN beschriebene Präparat wirklich ein Pyridinaddukt des monomeren Bis(o-phenylendioxy)silan darstellt. Für monomeres Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin scheint nachstehender Strukturvorschlag mit tetragonal-pyrami-

daler Koordination des Siliciums den sterischen Anforderungen am besten zu genügen.



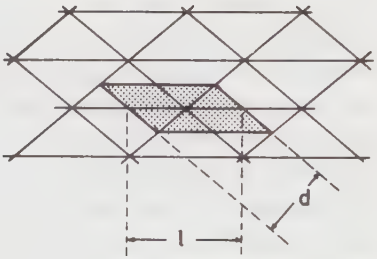


Abb. 5.1

Die Moleküle sind in der zweidimensionalen Projektion durch Dreiecke dargestellt; es handelt sich dann allerdings um kein reines Translationsgitter mehr.

In einer trigonal bipyramidalen Anordnung der Ligandenatome müßten - wie später noch eingehend diskutiert wird - die Brenzcatechinreste jeweils apical-äquatorial angeordnet werden; dies bedingt eine äquatoriale Anordnung für den Pyridin-Stickstoff, der aber aus verschiedenen Gründen[3-8], kein geeigneter Ligand für die äquatoriale Position ist.

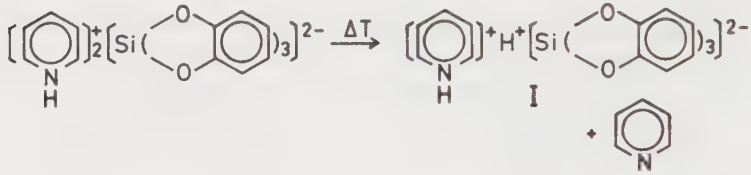
Nun entspricht der erste Reflex in einer Pulveraufnahme dem größten Abstand zweier benachbarter Netzebenen im Kristallgitter. In einem Molekülgitter, für das als allgemeinster Fall trikline Symmetrie angenommen werden soll, wird - wenn es sich um ein Translationsgitter handelt - die längste Molekülachse l diesen Wert nicht unterschreiten: $l \geq d$. Aus Molekülmodellen ergibt sich l in der Größenordnung von 12 - 13 Å je nach Annäherung des zentralen Siliciumatoms an die von den vier Sauer-

stoffatomen aufgespannte Basisfläche der tetragonalen Pyramide. Der aus dem Debyeogramm (Nr. 6) ermittelte maximale d-Wert von 9,43 Å ist mit diesen Überlegungen und dem Molekülmodell in Übereinstimmung. Im Vergleich dazu besitzt der Orthokohlensäureester des Brenzcatechins, das Spirobis(Benzo-1,3-dioxol) einen l-Wert von etwa 12 Å und einen maximalen d-Wert von 6,69 Å.

5.3. Thermischer Abbau von Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)-silicat

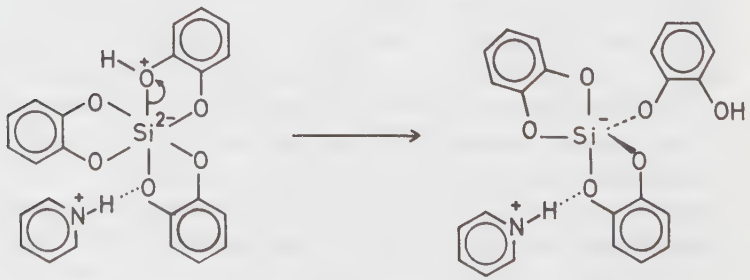
Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicat $\left[C_5H_5NH\right]_2\left[Si(O_2C_6H_4)_3\right]$ läßt sich schon unter verhältnismäßig milden Bedingungen im Hochvakuum thermisch abbauen. Bei $110^{\circ}/10^{-3}$ torr gibt die Substanz Pyridin und Brenzcatechin im Molverhältnis 1 : 1 ab. Der Reaktionsverlauf läßt sich am Verschwinden der gelben Farbe des Ausgangsmaterials gut beobachten. Das farblose, feinkristalline Reaktionsprodukt schmilzt unscharf zwischen 240 und 250°C. Das Pulverdiagramm nach DEBYE-SCHERRER (Nr. 7) unterscheidet sich ganz charakteristisch von Aufnahmen des nach der Vorschrift von M.C. SILOX YODER und J.J. ZUCKERMANN[9] erhaltenen Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin (Nr. 6). Dagegen wird elementaranalytisch die gleiche Zusammensetzung gefunden. $C_{gef.}$ = 63,20 %, $C_{ber.}$ = 63,14 %; $H_{gef.}$ = 4,15 %, $H_{ber.}$ = 4,05 %; $N_{gef.}$ = 4,39 %, $N_{ber.}$ = 4,33 %; $Si_{gef.}$ = 8,46 %, $Si_{ber.}$ = 8,68 %. Wegen der Unlöslichkeit der Verbindung konnte eine Molekulargewichtsbestimmung nicht durchgeführt werden. Nur in Tetrachloräthan ist in der Wärme eine gewisse Löslichkeit vorhanden, doch wird beim Rückflußkochen in diesem Lösungsmittel bereits Zersetzung beobachtet, so daß eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung nicht durch-

führbar ist. Da zu Beginn der Reaktion hauptsächlich Pyridin abgespalten wird, erscheint folgender Abbaumechanismus wahrscheinlich:



I

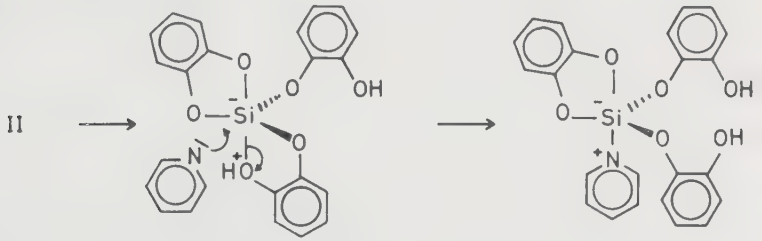
Im ersten Reaktionsschritt wird unter Pyridinabspaltung das saure Komplexsalz (I) gebildet. Wenn auch über die Position und Art der Bindung des aciden Protons im komplexen Anion (I) nichts Genaues bekannt ist, so darf doch angenommen werden, daß es sich an das freie Elektronenpaar eines der Sauerstoffatome anlagert. Diese Addition des Protons verringert aber die Basizität des zweiten am gleichen Benzolring gebundenen Sauerstoffs. Das acide Proton des Pyridiniumkations wird also mit einem Sauerstoffatom an einem der anderen beiden Brenzcatechinreste in Wechselwirkung treten. Das bedeutet, daß die Abspaltung von Brenzcatechin nicht intramolekular, sondern intermolekular erfolgen sollte, weil nacheinander Si-O-Bindungen an zwei verschiedenen Liganden gespalten werden.

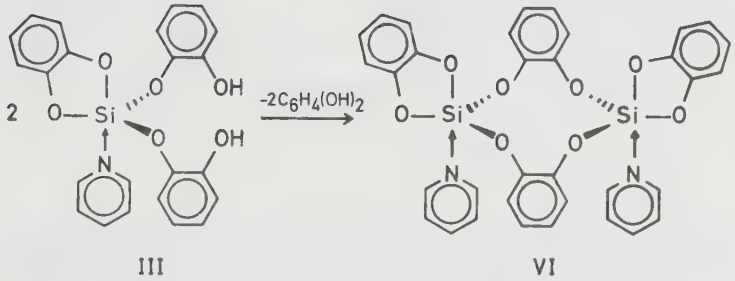


I II

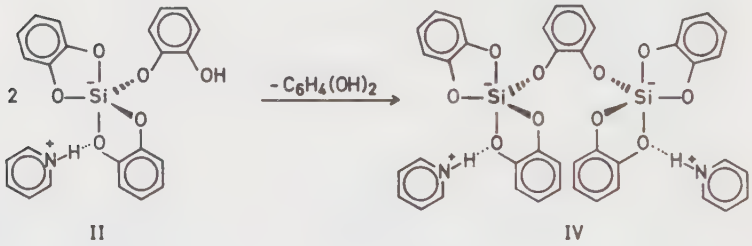
Das nach Spaltung der ersten Si-O-Bindung entstandene Zwischenprodukt II sollte je nach Stabilität auf verschiedene Weise weiter reagieren können.

Die erste Möglichkeit besteht darin, daß durch das saure Proton des Pyridiniumkations eine weitere Si-O-Bindung gespalten wird und sich das freigesetzte Pyridin an das Siliciumatom addiert. Zwei Moleküle der so entstandenen Verbindung III kondensieren dann unter Abspaltung von zwei Mol Brenzcatechin zum cyclischen Reaktionsprodukt VI.

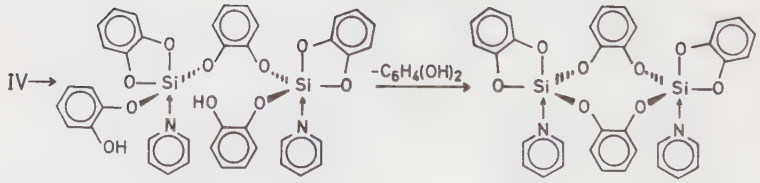




Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß zunächst zwei Moleküle II unter Abspaltung von Brenzcatechin reagieren und daß anschließend durch die aciden Protonen der Pyridinium-Kationen weitere Si-O-Bindungen geöffnet werden. Abspaltung von Brenzcatechin liefert dann ebenfalls das Reaktionsprodukt VI.



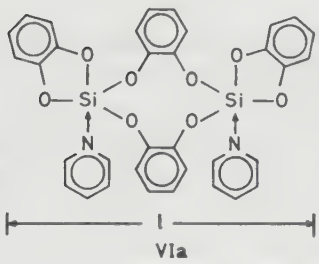
II IV



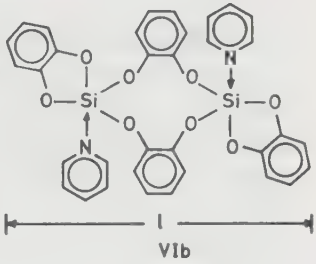
V VI

Für den 10-Ring lassen sich eine Reihe von Konformationen diskutieren. Aus Molekülmodellen ergibt sich

dessen maximale Längsausdehnung l ≈ 16 - 17 Å. Der röntgenographisch beobachtete maximale d-Wert ist mit der vorgeschlagenen Konstitution nicht im Widerspruch.



VIa



VIb

Da die Verbindung in Tetrachloräthan in der Wärme etwas löslich ist, wurde aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert. Es gelingt, in sehr geringer Ausbeute leicht gelbliche, nadelförmige Kristalle zu gewinnen, die äußerst feuchtigkeitsempfindlich sind und schon nach einigen Sekunden durch die Feuchtigkeit der Luft verkleben.

Sie enthalten Lösungsmittel, dessen Abgabe beim Schmelzpunkt zwischen 50 und 55°C zu beobachten ist. Das Lösungsmittel läßt sich auch durch Trocknen im Hochvakuum nicht quantitativ entfernen, wie elementaranalytisch am Cl-Gehalt erkennbar ist: $C_{gef.}$ = 63,19 %, $C_{ber.}$ = 63,14 %; $H_{gef.}$ = 5,09 %, $H_{ber.}$ = 4,05 %; $N_{gef.}$ = 3,19 %, $N_{ber.}$ = 4,33 %; $Cl_{gef.}$ = 3,77 %, $Cl_{ber.}$ = 0,00 %.

Der unscharfe Schmelzpunkt erklärt sich durch den Gehalt an Lösungsmittel und durch Hydrolyseprodukt an der Oberfläche der Kristalle, das bei der Handhabung gebildet wird. Versuche, Einkristalle röntgenographisch zu untersuchen, scheiterten an der außerordentlichen Empfindlichkeit der Substanz. Auch wenn die Röntgenkapillaren im

Hochvakuum ausgeheizt und mit Trimethylchlorsilan hydrophobiert wurden, überzogen sich die Kristalle sehr bald mit einer klebrigen Schicht von Zersetzungsprodukt und verwandelten sich nach einigen Stunden zu einer amorphen Masse.

Die Präparation der Substanz für Pulveraufnahmen erwies sich ebenfalls als schwierig; das übliche Verfahren, die Substanz unter Stickstoff in der im experimentellen Teil beschriebenen Apparatur zu verreiben, führten nicht zum Erfolg, weil die Kristalle nach dem Verreiben verklebten. Verreiben unter trockenem Paraffinöl und Aufsaugen der Suspension in die Röntgenkapillaren, die dann mit geschmolzenem Polyäthylen verschlossen wurden, erwies sich als brauchbare Methode. Die so erhaltenen Pulveraufnahmen (Nr. 8) ergaben keine Identität mit dem Material vor dem Umkristallisieren (Pulveraufnahme Nr. 7).

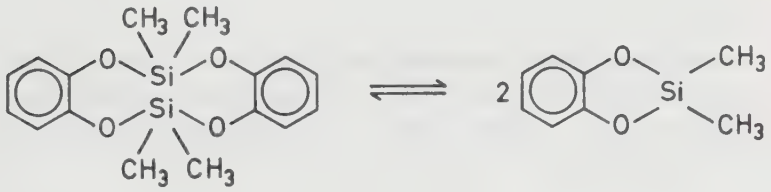
Der aus dem Debyeogramm ermittelte maximale d-Wert von 9,43 Å ist innerhalb der Meßgenauigkeit der gleiche wie im Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin.

Möglicherweise erfolgt beim Erwärmen in Tetrachloräthan trotz sorgfältiger Trocknung und Reinigung des Lösungsmittels Abbau zu Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin. Wegen des Gehalts an Lösungsmittel wird eine Identität der Pulveraufnahme Nr. 8 mit der des reinen Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin Nr. 6 - wie erwartet - nicht gefunden.

Das Massenspektrum zeigt als größtes Massenbruchstück m/e = 244 und läßt außer Bruchstücken des Lösungsmittels keine signifikanten Unterschiede zum Spektrum der Verbindung vor dem Umkristallisieren erkennen. Der Molekülpeak m/e = 488 wird nicht beobachtet. Allgemein zeigen

die Massenspektren der oligomeren und polymeren Bis-(o-phenylendioxy)silane 244 als größte Masse, d. h. sie sind in der Gasphase monomer.

Die Tatsache, daß sie zum Teil unter verhältnismäßig milden Bedingungen depolymerisieren, ergibt sich aus ihrer Struktur. Die Baueinheit des zehngliedrigen 6,6,13,13-substituierten Dibenzo [d,i] -1,3,6,8,2,7-tetraoxydisilecin-Ringes dissoziiert leicht in die 1,3,2-Benzodioxasilol 5-Ringe. Dieser Zerfall läßt sich beim 6,6,13,13-Tetramethyldibenzo[d,i] -1,3,6,8, 2,7-tetraoxadisilecin kernresonanzspektroskopisch verfolgen. Nähere Einzelheiten finden sich in Abschnitt 7.3.



5.4. Literatur

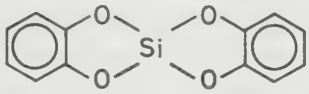
1. C.L.FRYE,J.Amer.Chem.Soc.86,3170 (1964).
2. F.P.BOER,J.J.FLYNN u.J.W.TURLEY,J.Amer.Chem.Soc.90, 6973 (1968).
3. R.E.RUNDLE,Acta Cryst.14,585 (1962).
4. R.J.GILLESOIE,J.Chem.Educ.47,18 (1970).
5. E.L.MUETTERTIES,K.J.PACKER u.R.SCHMUTZLER,Inorg. Chem.3,1298 (1964).
6. E.L.MUETTERTIES,W.MAHLER u.R.SCHMUTZLER,Inorg.Chem. 2,613 (1963).
7. R.E.RUNDLE,J.Amer.Chem.Soc.85,112 (1963).
8. L.S.BARTELL u.K.W.HANSEN,Inorg.Chem.4,1777 (1965).
9. M.C.SILOX YODER u.J.J.ZUCKERMANN,Inorg.Chem.6,163 (1967).
10. B.P.DAILEY u.J.N.SHOOLERY,J.Amer.Chem.Soc.77,3977 (1955).
11. A.G.MASSAY,E.W.RANDALL u.D.SHAW,Spectrochim.Acta 20, 379 (1964).

D. o-Arylendioxyverbindungen des Siliciums der Koordinationszahl 4

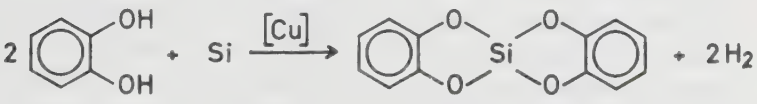
6. Bis(o-phenylendioxy)silan (2,2'-Spirobis(1,3,2-benzodioxasilol))

6.1. Ausgangspunkt

Für vergleichende Untersuchungen der Kieselsäureester des Brenzcatechins ist das spirocyclische Bis(o-phenylendioxy)silan von Interesse.



Die Verbindung soll nach J.J. ZUCKERMANN[1] in einer Art ROCHOW-Synthese aus einem im Wasserstoffstrom gesinterten Silicium-Kupfer Gemisch und Brenzcatechin bei hohen Wasserstoffdrucken (106 atm) entstehen.



Dabei wird zunächst ein braunes Harz gebildet, das bei 200 - 250°C/3 torr destilliert und beim Abkühlen ein farbloses Glas bildet. Allerdings sprechen die Unlöslichkeit des Reaktionsproduktes in organischen Lösungsmitteln, der hohe Erweichungspunkt von 360°C und die hohe Sublimationstemperatur von 237°C im Vakuum (keine

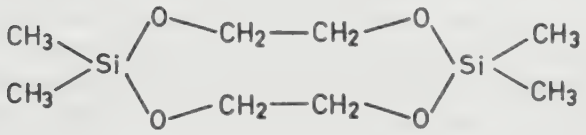
nähere Druckangabe) eher für die polymere Natur des Reaktionsproduktes als für ZUCKERMANNS Formulierung als monomeres Bis(o-phenylendioxy)silan. Auffallend ist, daß das rohe Reaktionsprodukt bei der Destillation zunächst noch in flüssiger Form vorliegt, daß aber das Destillat erst bei 360°C zu erweichen beginnt.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach RAST ergibt zwar Werte, die mit der Formulierung als monomeres Bis(o-phenylendioxy)silan zu vereinbaren sind, doch reagiert nach Angaben des Autors die Substanz in der Schmelze mit dem Campher, so daß jeweils nur ein Schmelzpunkt bestimmt werden kann. Auch die"ROSENHEIMSCHE Tribrenzcatechinkieselsäure" erweist sich bei Molekulargewichtsbestimmungen nach RAST als scheinbar monomer; auch in diesem Falle kann jeweils nur ein Schmelzpunkt bestimmt werden. Aus diesen Gründen bestehen Zweifel an ZUCKERMANNS Formulierung der Verbindung als monomeres Bis(o-phenylendioxy)silan.

Über die Tendenz verschiedener Kieselsäureester zu dimerisieren oder Polymerisationsreaktionen einzugehen, ist in der Literatur berichtet worden. So sind die von M.G. WORONKOW und Mitarbeitern[2] beschriebenen spirocyclischen Kieselsäureglycolester nur kurze Zeit in monomerer Form stabil. R.H. KRIEBLE und C.A. BURKHARD[3] sowie M.G. WORONKOW, M.G. DAWIDOWA und B.N. DOLGOW[4] isolierten bei Versuchen, fünfgliedrige Dioxasilacycloalkane herzustellen, nur die dimeren Verbindungen, die zum Teil bei Zimmertemperatur polymerisierten. Ähnliche Beobachtungen machten auch H.J. EMELEUS und J.J. ZUCKERMANN[5]. In allen Fällen handelt es sich um Verbindungen, die gespannte Ringe enthalten.

Allgemein läßt sich bei cyclischen Kieselsäureestern beobachten, daß mit steigender Ringspannung auch die Neigung zu Polymerisationsreaktionen zunimmt. Bei den kleinen

Ringen und planaren 5-Ringen, die endocyclische Si-O-Bindungen enthalten, ist Ringspannung hauptsächlich Winkelspannung. Daß aber auch Kieselsäureester mittlerer Ringgroße polymerisieren können, zeigt das Beispiel der Polymerisation von Bis(dimethyläthylendioxysilan) (2,2,7,7-Tetramethyl-1,3,6,8,2,7-tetraoxadisilecan).



Nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird ein mittlerer Polymerisationsgrad von 9 ermittelt[6]. Durch Destillation bei 130 - 150°C/20 torr kann das Polymerisat in kristallines Ausgangsmaterial zurückverwandelt werden. Als Ursache für dieses Verhalten wird konformative Ringspannung angenommen, denn Winkelspannung ist bei den mittleren Ringen nur von untergeordneter Bedeutung. Der Beitrag der Valenzwinkeldeformation des Sauerstoffs zur Ringspannung ist oft schwer abzuschätzen. So fällt zum Beispiel bei den Silicaten und SiO_2-Modifikationen eine starke Abhängigkeit der Bindungswinkel am Sauerstoff von induktiven Effekten auf; Winkel zwischen 85 und 170° sind hier zu beobachten[7].

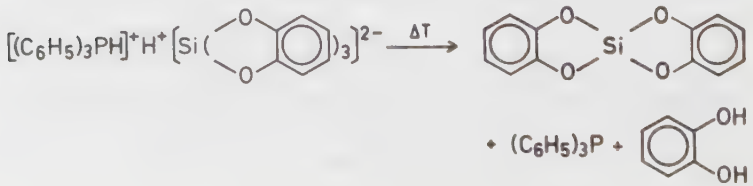
Berücksichtigt man die Tendenz ringespannter Kieselsäureester zur Dimerisation oder Polymerisation, so werden die Beobachtungen ZUCKERMANNS bei der Umsetzung von Brenzcatechin mit Silicium-Kupfer verständlich. Das rohe Reaktionsprodukt ist wahrscheinlich eine Mischung von Oligomeren. Das Destillat dagegen ist wahrscheinlich

polymer, denn es zeigt keinen Erweichungspunkt mehr. Die Sublimation im Vakuum erfolgt dann wieder unter partieller Depolymerisation. Es ist deshalb anzunehmen, daß ZUCKERMANN ein Oligomeren- oder Polymerengemisch isoliert hat.

Die Herstellung und Handhabung von monomerem Bis(o-phenylendioxy)silan - insbesondere die Darstellung in Lösung - sollte daher schwierig sein. Abbaureaktionen von Derivaten der Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure oder die Depolymerisation von oligomerem Bis(o-phenylendioxy)silan erscheinen deshalb als aussichtsreichere Verfahren.

6.2. Darstellungsversuche über Abbaureaktionen

Versuche, Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicat im Hochvakuum thermisch abzubauen, führten abgesehen von Brenzcatechin nur zu stickstoffhaltigen Reaktionsprodukten. Die Thermolyse eines Triphenylphoniumsalzes der Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure erscheint als die aussichtsreichere Möglichkeit zur Darstellung von monomerem Bis(o-phenylendioxy)silan, denn Triphenylphosphin hat schwächere Donatoreigenschaften als Pyridin; darüberhinaus sollte es auch aus sterischen Gründen weniger leicht stabile Additionsverbindungen mit Bis(o-phenylendioxy)silan bilden.



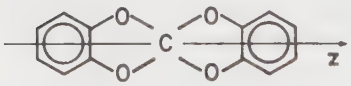
Die Reaktionsprodukte des thermischen Abbaus waren leichter flüchtig als das Ausgangsmaterial und sublimierten im Hochvakuum. Die Trennung in einzelne Fraktionen war schwierig und gelang nur unvollständig. Triphenylphosphin und Brenzcatechin ließen sich anhand ihrer Schmelzpunkte (80 und 105°C) und ihrer IR-Spektren leicht identifizieren. Zusätzliche Komponenten, die hydrolyseempfindlich waren, ließen sich nur äußerst schwierig abtrennen.

Durch Röntgenfluoreszenzanalyse wurden deshalb Proben der einzelnen Fraktionen qualitativ auf Silicium und Phosphor geprüft. Dazu genügte es, geringe Mengen der fein verriebenen Substanz (einige Milligramm), die in dünner Schicht auf Klebefolie aufgebracht wurde, zu untersuchen. Testsubstanzen ergaben, daß nach diesem Verfahren auch geringe Silicium und Phosphor Anteile (bis unter ein Prozent) zu erkennen sind.

Fraktionen, die Silicium enthielten, wurden erneut der Sublimation unterworfen. Allerdings gelang es nur einmal, ein Sublimat frei von Triphenylphosphin zu erhalten: Bei einem 12-stündigem Sublimationsversuch bei 140° /10^{-3} torr gelang es, wenige, gut ausgebildete, farblose Kriställchen zu isolieren, die einen scharfen Schmelzpunkt bei 126°C zeigten und sich an Luft rasch mit einer klebrigen Haut überzogen. Die hydrolytische Zersetzung ließ sich unter dem Mikroskop gut beobachten. In wenigen Sekunden wurde der Kristall durch einen Wassertropfen unter Abscheidung einer Gallerte (Kieselsäure) vollständig zerstört. Nach dem Verdunsten des Wassers konnte man neben amorphem Material auch einen kristallinen Anteil, der als Brenzcatechin identifiziert werden konnte, erkennen.

Da man annehmen konnte, daß sich die Verbindung in ihrer Kristallstruktur nur wenig vom spirocyclischen Orthokohlensäureester des Brenzcatechins (Spirobis-1,3,2-benzodioxol) unterscheidet, wurde zunächst diese sehr viel weniger empfindliche Verbindung nach Angaben der Literatur[8] dargestellt und ihre Einkristalle röntgenografisch untersucht.

Aus den WEISSENBERG-Aufnahmen und der Dichtebestimmung konnten folgende Kristalldaten abgeleitet werden:



S_4

Orthorhombisch — Raumgruppe Pccn — Z = 4

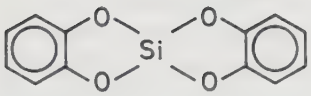
a = 5,34 Å
b = 11,61 Å
c = 17,12 Å

$\rho_{exp.}$ = 1,478 g/cm^3
$\rho_{röntg.}$ = 1,426 g/cm^3

U ≈ 1062 Å^3/Zelle

Für die zentralen C-Atome kommen dabei nur die Punktlagen 4c oder 4d in Frage, da hier eine dem Molekül gemäße zweizählige Achse in c-Richtung gegeben ist.

Nach den gleichen Methoden wurden auch die Kristalldaten des wahrscheinlichen Bis(o-phenylendioxy)silan gewonnen. Die Kristalle dieser Verbindung waren überraschenderweise nicht isotyp zum Spirobis-1,3,2-benzodioxol.



Monoklin Raumgruppe $P2_1/c$ Z = 2

a = 10,56 Å
b = 5,60 Å
c = 10,96 Å
β = 122°

U ≈ 551 $Å^3$/Zelle

Die Dichte der sehr empfindlichen Substanz, die nicht wieder in Form guter Einkristalle darzustellen war, konnte nicht bestimmt werden. Aus dem Volumen der Elementarzelle folgt aber schlüssig, daß Z = 2 sein muß, da der Raumbedarf beider Moleküle sehr ähnlich sein sollte.

Da in dieser Raumgruppe die zweizähligen Punktlagen zentrosymmetrisch sind, müßte das Molekül streng eben sein. Diese Schlußfogerung beruht allerdings auf nur wenigen, nicht beobachteten Reflexen, die durch die zweizählige Schraubenachse bedingt sind.

Eine massenspektroskopische Untersuchung der Kristalle war zu diesem Zeitpunkt leider nicht möglich.

Trotz zahlreicher Versuche bei verschiedenen Drucken und Temperaturen konnte auch bei Änderung der apparativen Bedingungen die Bildung der beschriebenen Kristalle nicht reproduziert werden.

Spätere massenspektroskopische Untersuchungen an einer zwischen 100 und 108°C unscharf schmelzenden Fraktion ergaben ein Molekulargewicht M = 244; dieser Wert entspricht dem gesuchten Bis(o-phenylendioxy)silan. Daneben war mit geringerer Intensität der Molekülpeak von Triphenylphosphin zu beobachten. Das Massenspektrum stellt indessen keinen Beweis für das Molekulargewicht der Substanz im festen Zustand dar, denn verschiedene Kieselsäureester des Brenzcatechins besitzen in der Gasphase die Masse 244.

6.3. Darstellung und Eigenschaften von oligomerem Bis(o-phenylendioxy)silan

Bei Versuchen, den Einfluß der Konzentration auf die Bildung der ROSENHEIMSCHEN "Tribrenzcatechinkieselsäure zu untersuchen, führte die Umsetzung von Brenzcatechin mit Siliciumtetrachlorid im Molverhältnis 3 : 1 zu einer kristallinen Verbindung, als eine verdünnte ätherische Lösung von Brenzcatechin nach dem Zutropfen des Siliciumtetrachlorids nur kurzzeitig erwärmt wurde.

Der farblose, kristalline Niederschlag, der sich beim Abkühlen bildete, war auch in heißen Lösungsmitteln wie Äthern, Toluol, Benzol und Chlorkohlenwasserstoffen praktisch unlöslich. Die Analysendaten ergaben, daß Siliciumtetrachlorid und Brenzcatechin im Molverhältnis 1 : 2 reagiert hatte. Der unscharfe Schmelzpunkt des frisch erhaltenen Produktes lag bei 145°C. Nach einigen Tagen war kein definierter Schmelzpunkt mehr zu beobachten. Bei Temperaturen über 250°C begann die Zersetzung der Substanz, ohne daß ein Schmelzvorgang stattfand.

Die Pulveraufnahmen nach DEBYE-SCHERRER des frischen und des einige Tage alten Präparates sind jedoch identisch. Die Aufnahmen zeigen scharfe Linien, so daß ein definierter Polymerisationsgrad anzunehmen ist. Der zunächst beobachtete Schmelzpunkt ist möglicherweise auf den Gehalt an Monomerem oder niedrigen Polymeren zurückzuführen. Offenbar beschleunigen die Röntgenstrahlen deren Umwandlung, so daß sich die Aufnahmen frischer und einiger Tage alter Präparate nicht unterscheiden.

Massenspektroskopische Untersuchungen ergaben, daß die Substanz in der Gasphase monomer ist (M = 244).
Wegen der Unlöslichkeit der Substanz gelang es nicht, Aussagen über den Polymerisationsgrad im kristallinen Zustand zu machen.

Die Sublimation im Hochvakuum ($140^{\circ}C/10^{-3}$ torr) ergab ein glasiges Produkt unveränderter analytischer Zusammensetzung. Pulveraufnahmen zeigen, daß das Sublimat im Gegensatz zum kristallinen Ausgangsmaterial amorph ist.

Beim Erwärmen unter dem Schmelzpunktsmikroskop ist ab etwa $95^{\circ}C$ ein Sintern mit Übergang zum Schmelzen zu beobachten; bei einer Temperatur von $130^{\circ}C$ ist jedoch alles wieder erstarrt. Das glasige Sublimat ist in absolutem Benzol oder Toluol gut löslich. Die Lösungen sind jedoch nur wenige Minuten beständig, sie erstarren dann zu einem Gel.

Das ^{1}H-NMR Spektrum zeigt ein ziemlich breites Signal bei $\tau = 3{,}1$ (Lösungsmittel: Hexadeuterobenzol; Standard: TMS intern). Die Verbreiterung des Signals beruht wahrscheinlich auf der Verunreinigung durch Polymere, die noch löslich sind und die sich während der Aufnahme des Spektrums

oder schon beim Lösen der Substanz bilden.

Proben des Sublimats, die längere Zeit im Kühlschrank gelagert wurden, zeigten keine Löslichkeit in den erwähnten Lösungsmitteln mehr; auch hier war also, wenn auch mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit, Polymerisation zu beobachten.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Sublimationsproduktes bereitete erwartungsgemäß Schwierigkeiten. Die osmometrische Bestimmung in Benzol ergab Werte um 220, die aber wegen der Möglichkeit partieller Hydrolyse und Polymerisation nicht sehr zuverlässig erscheinen und vom Wert der monomeren Verbindung von 244 abweichen. Die kryoskopische Methode nach BECKMANN in Benzol lieferte Werte, die zwischen 460 und 554 lagen. Da die Lösungen nie völlig klar zu erhalten waren, dürften die Werte der kryoskopischen Bestimmungen zu hoch liegen.

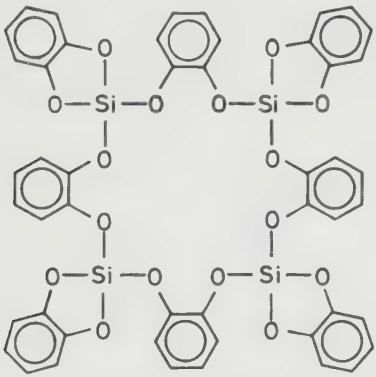
Alle Versuche, die Substanz durch Variation der experimentellen Bedingungen bei der Sublimation in kristalliner Form zu gewinnen, sind mißlungen; damit entfällt die Möglichkeit eines röntgenographischen Vergleiches mit den Kristallen, die durch Abbaureaktion des sauren Triphenylphosphoniumsalzes der Tris(o-phenylendioxy)-kieselsäure gebildet wurden.

Eingehendere spektroskopische Untersuchungen erscheinen nur in der Gasphase oder unter Anwendung spezieller Tieftemperaturtechniken erfolgversprechend.

6.4. "Tetrameres" Bis(o-phenylendioxy)silan

Ein tetramerer cyclischer Kieselsäureester gleicher analytischer Zusammensetzung wird von R. SCHWARZ und W. KUCHEN[9] beschrieben. Dieser soll sich bei der Umsetzung von Brenzcatechin mit Siliciumtetrachlorid in Chloroform bei Zugabe katalytischer Mengen von Eisen-(III)chlorid bilden.

Auf Grund des wahrscheinlich ebullioskopisch in Chloroform bestimmten Molekulargewichtes postulieren SCHWARZ und KUCHEN die folgende Struktur.



Die Verbindung wird als glasig amorph beschrieben und destilliert nach Angabe der Autoren bei 235°C/3 torr unzersetzt. Die Wiederholung der Versuche von SCHWARZ und KUCHEN lieferte eine Verbindung der beschriebenen analytischen Zusammensetzung, auch wird in Übereinstimmung mit den Autoren gute Löslichkeit nur in heißem Chloroform beobachtet. (Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 58,85 %, $C_{ber.}$ = 58,99 %; $H_{gef.}$ = 3,67 %, $H_{ber.}$ =

3,30 %.). Das Kernresonanzspektrum weist nur ein ziemlich breites Signal bei τ = 6,1 auf (Lösungsmittel: Deuterochloroform; Standard: TMS, intern.).

Da die Molekulargewichte nur im Falle einheitlicher Substanz einen Beweis für die tetramere Formulierung darstellen, wurde versucht, die Substanz in kristalliner Form zu gewinnen. Beim langsamen Erkalten einer heißen konzentrierten Lösung der Verbindung in Chloroform wird zunächst keine Kristallisation beobachtet; nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank scheiden sich jedoch kristallähnliche Partikel ab. Die C,H-Analyse ergibt praktisch unveränderte Werte ($C_{gef.}$ = 58,52 %, $C_{ber.}$ = 58,99 %; $H_{gef.}$ = 3,28 %, $H_{ber.}$ = 3,30 %.). Bei 138 - 140°C schmilzt die Substanz wahrscheinlich unter gleichzeitiger Polymerisation, da die Schmelze praktisch momentan erstarrt. Die Pulveraufnahme nach DEBYE-SCHERRER (Nr.9) zeigt scharfe Linien geringer Intensität in einem stark erhöhten Untergrund. Die Substanz scheint daher nur teilweise kristallin zu sein.

Das ebullioskopisch in Chloroform bestimmte Molekulargewicht ergibt sich zu 460, entsprechend einem Dimeren. Massenspektroskopische Untersuchungen, die in einem Temperaturintervall zwischen 15 und 250°C durchgeführt wurden, ergaben 244 ME als größtes Bruchstück. In der Gasphase scheint die Verbindung demnach monomer zu sein. Wahrscheinlich ist der "Tetraester" von SCHWARZ und KUCHEN ein Polymerengemisch, dessen Polymerisationsgrad durch temperaturabhängige Gleichgewichte bestimmt wird.

Ein ähnliches Verhalten läßt sich beim 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol beobachten. Da dieses Molekül den gespannten 5-Ring nur einmal enthält, ist die Reaktion

übersichtlicher und führt über die Stufe des Dimeren nicht hinaus. Über dieses temperaturabhängige Gleichgewicht soll nachstehend berichtet werden.

7. Reversible Dimerisierung von 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol

7.1. Ausgangspunkt

Für vergleichende spektroskopische Untersuchungen an o-Disiloxyaromaten sollte auch 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol synthetisiert werden. Über diese Verbindung hat zuerst M. JACOVIC[10] berichtet; sie soll durch Umsetzung einer ätherischen Lösung von Brenzcatechin mit Dimethyldichlorsilan in Anwesenheit von Aktivkohle entstehen.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des nach dieser Vorschrift hergestellten Präparates in Deuterochloroform zeigt mehrere Singuletts im Bereich aromatischer Ringprotonen; auch im Bereich der Protonen der $SiMe_2$-Gruppe erscheinen mehrere Signale. Vermutlich führt der bei der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff während der Umsetzung - oder Reste davon bei der Destillation des Rohproduktes - zu Isomerisierungsreaktionen. Deshalb wurde die Darstellung unter veränderten Reaktionsbedingungen versucht. Durch Zugabe einer Base sollte der bei der Um-

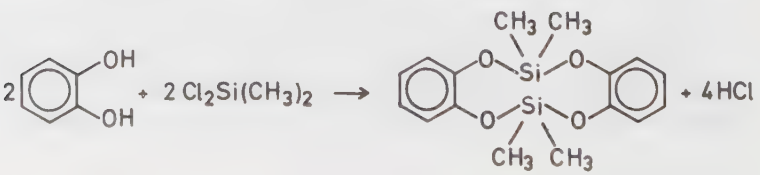
setzung gebildete Chlorwasserstoff gebunden und Nebenreaktionen vermieden werden.

7.2. Darstellungsversuche und Eigenschaften von 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol

Bei Versuchen, 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol in Anwesenheit einer Base zu gewinnen, erfolgte die Umsetzung von Brenzcatechin mit Dimethyldichlorsilan in Toluol in Anwesenheit von Pyridin. Das gebildete Pyridinhydrochlorid war in kaltem Benzol unlöslich und wurde durch Filtration abgetrennt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wieder auf dem Wege der Destillation. Das farblose Destillat kristallisierte nach einigen Stunden zu nadelförmigen Kristallen.

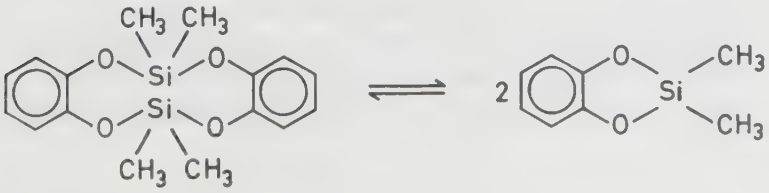
Das ^{1}H-NMR-Spektrum wies nunmehr zwei Singuletts bei τ = 0,37 und τ = 6,93 auf (Lösungsmittel: Deuterochloroform; Standard: TMS, intern.). Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch nach BECKMANN in Benzol bestimmt und war mit 349 ungefähr doppelt so hoch wie erwartet (2 x 166,9 = 333,8).

Aus Molekulargewicht, Kernresonanzspektrum und den Analysendaten folgt, daß bei der Umsetzung ein 10-Ring, das 6,6,13,13-Tetramethyldibenzo[d,i]-1,3,6,8,2,7-tetraoxadisilecin entstanden ist.



Damit schien das Verfahren von JACOVIC[10] der einzige Weg zur Gewinnung der monomeren Verbindung zu sein. Durch mehrfaches Fraktionieren wurde auch nach diesem Verfahren eine Substanz in reiner Form erhalten. Der Siedepunkt von 108°C/15 torr entsprach dem von JACOVIC angegebenen Wert. Da das ^{1}H-NMR-Spektrum aber die gleichen chemischen Verschiebungen wie der 10-Ring zeigte, wurde zusätzlich eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt, die einen Wert von 325 und damit auch hier etwa das Doppelte des erwarteten Molekulargewichtes ergab. Massenspektroskopisch wurde dagegen M = 166 ME gefunden, doch ergab sich bei späteren Versuchen, daß unter schonenderen Bedingungen auch das Molekülion M´= 332 ME nachweisbar ist.

Wenn sich der 10-Ring bei höheren Temperaturen massenspektroskopisch nicht mehr nachweisen läßt, ist anzunehmen, daß er schon bei verhältnismäßig geringer thermischer Belastung in zwei Moleküle 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol zerfällt. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten fast gleichzeitig K.A. ANDRIANOW, A.W. WARLAMOW, L.M. KHANASHWILI und N.P. GASHNIKOWA[11]. Die Autoren bestimmten das Molekulargewicht der nach JACOVIC hergestellten Verbindung ebenfalls kryoskopisch in Benzol, erhielten einen Wert von 347 und schlossen ebenso auf das Vorliegen eines Dimeren. Beim Erwärmen der Verbindung beobachteten sie neue Banden im IR-Spektrum, die beim Abkühlen wieder verschwanden. Diese Tatsache führte sie zu dem Schluß, daß ein Gleichgewicht zwischen 10- und 5-Ring vorliegt.



Um die Dissoziation des 10-Rings bei höherer Temperatur nachzuweisen, wurde von den Autoren eine Molekulargewichtsbestimmung nach RAST (kryoskopisch in Campher) durchgeführt. Der erhaltene Wert entsprach zwar der monomeren Form, doch zersetzte sich die Substanz unter diesen Bedingungen, so daß diese Molekulargewichte keinen Beweis für ein Dissoziationsgleichgewicht darstellen.

Voraussetzung für die Formulierung der reversiblen Ringöffnungsreaktion ist ein zuverlässig bestimmtes Molekulargewicht bei höherer Temperatur. Die zersetzungsfreie ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in absolutem Toluol ergab einen Wert von 180; daraus folgt, daß in siedendem Toluol das Reaktionsgleichgewicht schon weitgehend nach der Seite des 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilols verschoben ist. Zur eingehenderen Untersuchung erschien die ^{1}H-NMR-Spektroskopie als das geeignete Verfahren.

7.3. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Ein Reaktionsgleichgewicht zwischen 6,6,13,13-Tetramethyldibenzo[d,i]-1,3,6,8,2,7-tetraoxadisilecin (1) und 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol (2) sollte bei Zimmertemperatur und darunter praktisch vollständig auf der Seite von (1) liegen, da die Molekulargewichtsbestimmungen - osmometrisch bei Raumtemperatur und kryoskopisch bei etwa 5,5°C - das Molekulargewicht von (1) ergeben. Mit steigender Temperatur sollte in zunehmendem Maße (2) entstehen; im ^{1}H-NMR-Spektrum erkennbar an einem neuen Signal, hervorgerufen durch die Protonen der $SiMe_2$-Gruppe im 5-Ring. Dagegen sollten

sich die chemischen Verschiebungen von (1) und (2) für die Ringprotonen höchstens geringfügig unterscheiden.

Für die Messungen wurde eine etwa 10 %ige Lösung von (1) in trockenem Hexadeuterobenzol verwendet, deren ^{1}H-NMR-Spektrum mit steigender Temperatur das erwartete Verhalten zeigte. Wegen seines hohen Dampfdruckes wurde kein Tetramethylsilan zugegeben. Abb. 7.1 zeigt das Spektrum bei etwa 35°C, Abb. 7.2 bei 100°C.

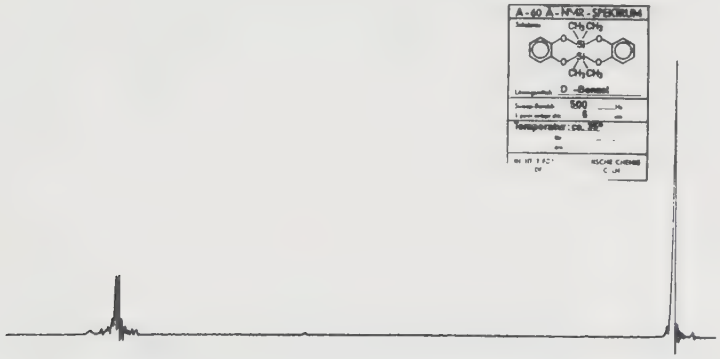


Abb. 7.1

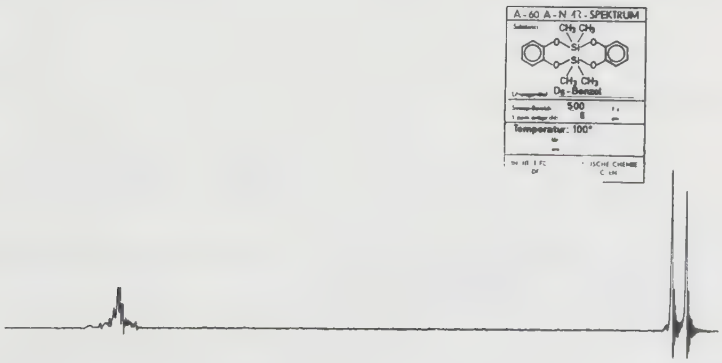


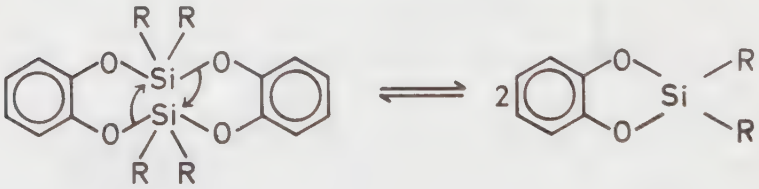
Abb. 7.2

Die Signalfläche eines ^{1}H-NMR-Signals, ausgedrückt durch die Höhe der Integrationskurve I_i für die Protonensorte ^1H_i, ist proportional der von der Messung erfaßten Ereignisse. Unter den Bedingungen der Messung ist I_i direkt proportional der Konzentration der Komponente c_X, die ^1H_i enthält. Im vorliegenden Fall ist jedoch zu beachten, daß gleiche Konzentrationen an $SiMe_2$-Protonen nicht gleichen Konzentrationen der Komponenten entsprechen, da der 5-Ring 6, der 10-Ring 12 $SiMe_2$-Protonen besitzt. Der Zusammenhang zwischen Signalflächen und Konzentrationen ist dann

$$c_5 = b \cdot 2I_5 \qquad c_{10} = b \cdot I_{10}$$

wobei c_5 die Konzentration des 5-Rings, c_{10} die Konzentration des 10-Rings darstellen.

Für die Gleichgewichtskonstante K_c der Reaktion



ergibt sich:

$$K_c = \frac{c_5^2}{c_{10}} = \frac{4b^2 I_5^2}{b \cdot I_{10}} = b \cdot \frac{4I_5^2}{I_{10}}$$

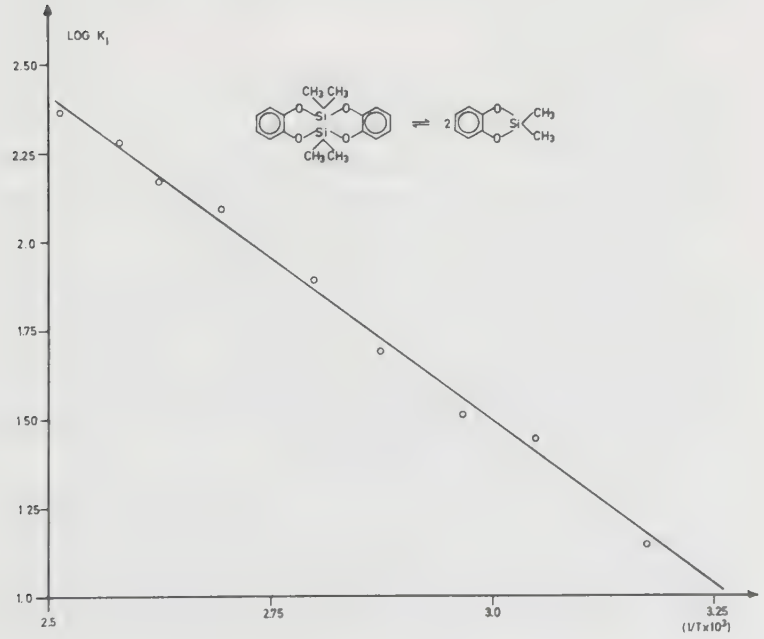
Wird die Apparatekonstante b in die neue Gleichgewichtskonstante K_I einbezogen, gilt:

$$K_I = \frac{4 I_5^2}{I_{10}}$$

Die über ΔT gemittelte Reaktionsenthalpie ΔH läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_I berechnen.

$$\log K_I = - \frac{\Delta H}{2{,}303\ R} \left(\frac{1}{T} \right) + \text{Const.}$$

Trägt man log K_I über 1/T auf, wird ΔH = 8,1 kcal aus dem Anstieg der Geraden erhalten. Dabei ist es gleichgültig ob man als Ordinate log K_c oder log K_I verwendet.



Aus apparativen Gründen ist das untersuchte Temperaturintervall (35 - 125°C) ziemlich eng, dadurch ist die Genauigkeit der ermittelten Reaktionsenthalpie naturgemäß beschränkt.

7.4. Literatur

1. J.J.ZUCKERMANN,J.Chem.Soc.1962,837.
2. M.G.WORONKOW,J.ROMADAM u.J.B.MASCHEIKA,Z.Chem.8,252 (1968).
3. R.H.KRIEBLE u.C.A.BURKHARD,J.Amer.Chem.Soc.69,2689 (1947).
4. M.G.VORONKOV,M.G.DAVIDOVA u.B.N.DOLGOV,Bull.Acad.Scien. USSR 1958,698.
5. H.J.EMELEUS u.J.J.ZUCKERMANN,J.Organometal.Chem.1,328 (1964).
6. M.M.SPRUNG,J.Org.Chem.23,58 (1958).
7. W.NOLL,"Chemie und Technologie der Silicone",Verlag Chemie,Weinheim/Bergstraße,1968,S.258.
8. H.CROSS,A.RIECHE u.E.HÖFT,Chem.Ber.94,544 (1961).
9. R.SCHWARZ u.W.KUCHEN,Z.anorg.allg.Chem.266,186 (1951).
10. M.JOCOVIC,Z.anorg.allg.Chem.288,324 (1956).
11. K.ANDRIANOV,A.VARLAMOV,L.M.KANANASHVILI u.N.P.GASHNIKOVA Bull.Acad.Scien.USSR 1968,622.

E. Betrachtungen zum Mechanismus nucleophiler Substitutionsreaktionen am Silicium

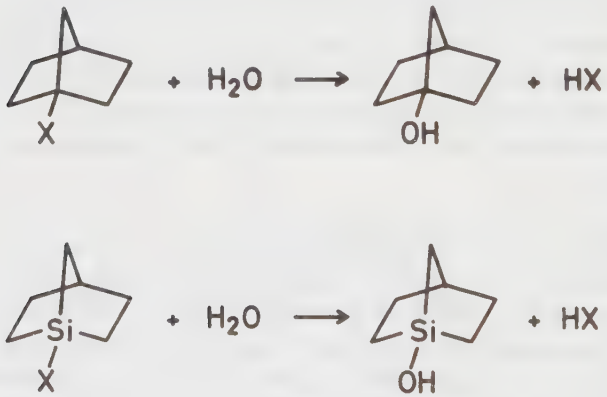
8.1. Ausgangspunkt

Die ungewöhnliche Reaktivität tetrakovalenter Siliciumverbindungen, die den gespannten 1,3,2-Dioxasilolring enthalten, steht in auffallendem Gegensatz zum vergleichsweise reaktionsträgen Verhalten des 1,3,2-Dioxasilolrings in den o-Arylendioxychelaten mit penta- oder hexakovalentem Silicium. Diese Stabilitätsunterschiede erscheinen deshalb interessant, da fünfbindiges Silicium auch in Übergangszuständen oder metastabilen Zwischenstufen bei den nucleophilen Substitutionsreaktionen diskutiert wird. Vorallem die pentakovalenten o-Arylendioxychelate können daher als Modelle für Übergangszustände und Zwischenstufen bei diesen Reaktionen dienen.

Unterschiede im chemischen Verhalten homologer Elemente der 2. und 3. Periode werden häufig damit erklärt, daß bei den Reaktionen der letzteren d-Orbitaleffekte eine Rolle spielen. Bei den bimolekularen nucleophilen Reaktionen der Kohlenstoffverbindungen (S_N2-Reaktionen) enthält der Übergangszustand kein fünfbindiges Kohlenstoffatom. Da der Rückseitenangriff des Nucleophils und die Abspaltung der austretenden Gruppe synchron erfolgen, betrachtet man die neue Bindung als "halb gebildet", die ursprüngliche als "halb gelöst"; eine Oktettüberschreitung wird nicht angenommen.

Anders liegen die Verhältnisse bei den nucleophilen Substitutionsreaktionen am Silicium (S_N-Si-Reaktionen). Die ermittelten Aktivierungsenergien sind in der Regel deutlich niedriger, die Aktivierungsentropien meistens

stärker negativ als bei vergleichbaren Reaktionen der Kohlenstoffverbindungen[1]. Obwohl die Mehrzahl der S_N-Si-Reaktionen nach II. Ordnung verläuft, ist ein einheitlicher Mechanismus nicht anzunehmen. Kinetische und stereochemische Untersuchungen wurden hauptsächlich an Siliciumorganischen Verbindungen vom Typ R_3SiX (R = Alkyl-, Aryl-; X = H-, Halogen-, -O-Alkyl) durchgeführt[2-4]. Besonders auffallende Unterschiede findet man beim Vergleich der Reaktivität von Kohlenstoff und Silicium als Brückenkopfatom[5-7].



Die sterische Fixierung des Reaktionszentrums verhindert im Falle der Kohlenstoffverbindung einen S_N2-Mechanismus mit WALDEN-Umkehr, aber auch die Bildung eines planaren Carbonium-Ions (wie es bei S_N-1-Reaktionen formuliert wird) ist hier nicht möglich. Nucleophile Substitutionsreaktionen an Kohlenstoff-Brückenkopfatomen sind daher außerordentlich erschwert. Dagegen reagiert das 1-Silabicyclo[2,2,1]heptylsystem

schneller als die offenkettigen Alkylsilane vom Typ R_3SiX[7].

Die Frage, ob bei S_N2-Si-Reaktionen Übergangszustände T oder instabile Zwischenstufen J mit Oktettüberschreitung (EO = Expanded Octett) gebildet werden, ist anhand kinetischer Daten nicht zu klären, da wegen des Prinzips der "quasistationären Zustände" die Formulierung verschiedener Reaktionsmechanismen mit den kinetischen Daten in Einklang ist[2] (Abb. 8.1).

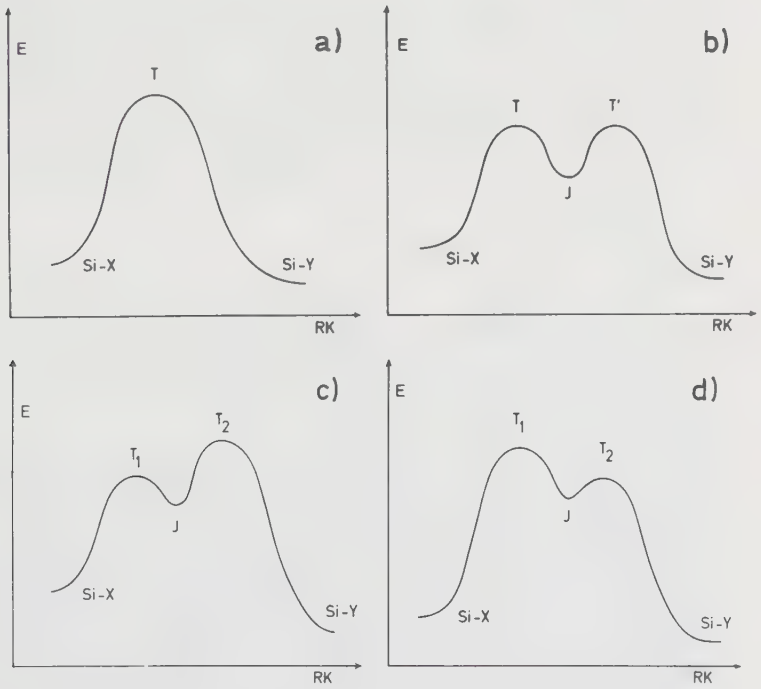


Abb. 8.1.

Mögliche Energieprofile für die S_N2-Si-Reaktion. (T = Übergangszustand, J = (metastabile) Zwischenstufe).

$$R_3SiX + Y \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R_3SiXY \overset{k_2}{\rightleftharpoons} R_3SiY + X$$

zu Abb. 8.1

a) $R_3SiXY = T$ daraus folgt: k_1 ist geschwindigkeitsbestimmend.

b) $R_3SiXY = J$ daraus folgt: $k_1 \ll k_{-1} = k_2$ und weiter: k_1 ist geschwindigkeitsbestimmend.

c) $R_3SiXY = J$ daraus folgt: $k_{-1} \gg k_2$; $k_{-1} \gg k_1$ und weiter:

$$\frac{d(R_3SiY)}{dt} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2(R_3SiX)(Y) = k_2K_c(R_3SiX)(Y)$$ also auch II. Ordnung.

K_c ist die Gleichgewichtskonstante des vorgelagerten Gleichgewichts.

d) $R_3SiXY = J$ daraus folgt: $k_2 \gg k_{-1}$; $k_{-1} \gg k_1$ und weiter:

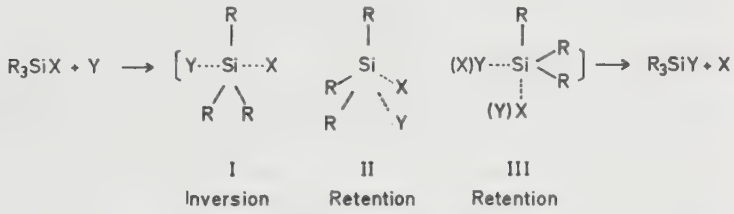
$$\frac{d(R_3SiY)}{dt} = k_1(R_3SiX)(Y)$$

Die niedrigeren Aktivierungsenergien der S_N-Si-Reaktionen gegenüber entsprechenden S_N-C-Reaktionen werden auf die leichtere Polarisierbarkeit der Si-X-Bindung, den größeren kovalenten Radius ($R_{kov.\ Si}$ = 1,17 Å, $R_{kov.\ C}$ = 0,77 Å), die damit verbundene geringere sterische Hinderung durch Substituenten und auf d-Orbitaleffekte zurückgeführt[2]. d-Orbitaleffekte allein aber sind noch kein Beweis für die Existenz metastabiler Zwischenstufen. Um die Frage nach ihrer Existenz bei den S_N-Si-Reaktionen einer Klärung näher zu bringen, ist die Kenntnis der Parameter wichtig, die für die Stabilität von Siliciumverbindungen höherer Koordinationszahlen als 4 maßgebend sind. Leider ist die Kenntnis dieser Parameter noch recht unvollständig; Synthese und Untersuchung von

Reaktivität und Energiezuständen geeigneter Verbindungen, die penta- und hexakovalentes Silicium enthalten, können daher Grundlagen zur Diskussion von Reaktionsmechanismen am Silicium liefern.

8.2. Nucleophile Substitutionsreaktionen an acyclischen Siliciumverbindungen

Im allgemeinen verlaufen S_N-Si-Reaktionen sehr stereoselektiv, es wird Inversion und Retention beobachtet. Der häufigste Mechanismus im polaren Lösungsmittel, der für acyclische Siliciumverbindungen in der Regel unter Inversion verläuft, ist der S_N2-Si-Mechanismus. I, II, und III werden als idealisierte Übergangszustände oder Zwischenstufen diskutiert[2].

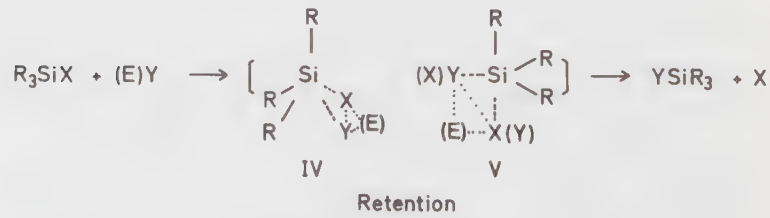


Der Reaktionsverlauf mit Inversion spricht für einen Übergangszustand (I) mit trigonal-bipyramidaler (TBP) Geometrie. Stereochemische und kinetische Untersuchungen erlauben den Schluß, daß bei den Substitutionsreaktionen der Verbindungen vom Typ R_3SiX (R = Alkyl-, Aryl-; X = -O-Alkyl, Carbonyl-) im polaren Lösungsmittel wahrscheinlich keine EO-Zwischenstufen gebildet werden[2]. Ersetzt man die Reste R der Reihe nach durch elektronenanziehende Gruppen Z (Z = -F, -O-Alkyl, -O-Aryl usw.), so sollte die Stabilität in der Reihe

R_3SiXZ^-, $R_2SiXZ_2^-$, $RSiXZ_3^-$ zunehmen, so daß Zwischenstufen zunehmend begünstigt werden; so gelangt man im Falle chelatisierender Reste (XZ_3 = 2 o-Phenylendioxy-) auch in polaren Lösungsmitteln wie Methylenchlorid oder Methanol zu den stabilen Bis(o-phenylendioxy)-organokieselsäuren bzw. ihren Salzen.

Sicher spielt bei den Resten Z = -OR neben dem -I-Effekt des Sauerstoffs auch der +M-Effekt seiner freien Elektronenpaare eine Rolle. Bei TBP-Anordnung der Liganden sollten $\tilde{\pi}$-Bindungsanteile zumindest für die äquatorialen Bindungen möglich sein[8-10]. Daß der negative induktive Substituenteneffekt eine wichtige Rolle spielt, zeigt die Stabilität der komplexen Organotetrafluorosilicate.

Zu den häufigsten S_N-Si-Reaktionen, die im unpolaren Lösungsmittel unter Erhalt der Konfiguration verlaufen, gehören die S_Ni-Si-Reaktionen[2]. Sehr wahrscheinlich erfolgt im ersten und zugleich geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion die Bildung eines quasicyclischen 3- oder 4-Zentren-Übergangszustandes (oder einer solchen Zwischenstufe) IV, V. Begünstigt würde ein 4-Zentrenmechanismus durch ein Elektrophil E; E kann beispielsweise das elektrophile Ende des angreifenden nucleophilen Moleküls sein.



IV oder V zerfällt dann unter Abspaltung von X. Die Ladungstrennung, welche im unpolaren Lösungsmittel die Abspaltung von X erschweren würde, wird durch diesen Mehrzentrenprozeß auf ein Minimum beschränkt.

Im Gegensatz zum S_N2-Si-Mechanismus im polaren Lösungsmittel sind hier die Voraussetzungen für die Bildung metastabiler Zwischenstufen wesentlich günstiger. Durch die bindende Wechselwirkung X...E...Y sind S_Ni-Si-Zwischenstufen den stabilen Chelatkomplexen strukturell sehr ähnlich. Unklar ist, ob Übergangszustände und Zwischenstufen bei diesen Reaktionen bevorzugt tetragonal-pyramidale oder TBP Koordination besitzen. Im strukturell untersuchten Tetramethylammonium Bis(o-phenylendioxy)phenylsilicat[11] liegt eine Zwischenform von trigonaler Bipyramide und tetragonaler Pyramide vor. Im neutralen Phenyl-2,2',2''-Nitrilotriäthoxy)silan[12] befindet sich das Silicium im Zentrum einer wenig verzerrten trigonalen Bipyramide[13].

Im übrigen werden EO-Zwischenstufen der S_Ni-Si-Reaktionen durch die bereits erwähnten Substituenteneffekte stabilisiert.

8.3. Nucleophile Substitutionsreaktionen an cyclischen Siliciumverbindungen

Bei vielen chemischen Reaktionen findet ein Übergang der sp^3- in die sp^2-Hybridisierung statt, so zum Beispiel bei den S_N1- und S_N2-Reaktionen am Kohlenstoffatom. Der von H.C. BROWN entwickelte Bergriff der I-Spannung ("I-Strain")[14] beruht auf der Überlegung, daß die Reaktivität einer Verbindung abhängt von der

sterischen Spannung, die durch eine Änderung der Hybridisierung hervorgerufen wird. Sind zum Beispiel in einer TBP Anordnung (sp^3d) die sterischen Spannung größer als in der tetraedrischen (sp^3), so werden Reaktionen, die aus dem sp^3d- in den sp^3-Zustand führen, begünstigt. Reaktionen mit dem Übergang sp^3 - sp^3d dagegen sind gehemmt. Das Umgekehrte gilt, wenn die sterischen Spannungen in der tetraedrischen Anordnung größer sind.

Bei den Silacycloalkanen beobachtet man einen starken Einfluß der Ringgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit, auch wenn keine Ringöffnung stattfindet. Diese Abhängigkeit wird in zahlreichen Fällen aus der I-Spannungstheorie verständlich.

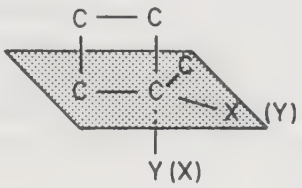
Der Übergang von der sp^3- in die sp^3d-Hybridisierung bringt eine starke Änderung von Bindungswinkeln mit sich. Bei den kleinen Ringen und bei gewöhnlichen Ringen, in denen Winkelspannung dominiert, können sich alle Faktoren, die zu einer Verminderung dieser Spannung führen, stark geltend machen. Als Beispiel sei die basenkatalysierte Solvolysereaktion einiger Silacycloalkane angeführt.

$$R_3SiH + OH^- + LH \longrightarrow R_3SiOH + H_2 + L^-$$

(LH = Lösungsmittel)

In 95 %igem Äthanol ermittelten L.H. SOMMER, O.F. BENNET, P.G. CARTWELL und D.R. WEYENBERG bei 35°C folgende relative Geschwindigkeitskonstanten[7] $k_{rel.}$: $(C_2H_5)_3SiH = 1$, 1-Silabicyclo[2.2.1]heptan $= 10^3$, 1-Silabicyclo[2.2.2]octan = 10, 1-Methylsilacyclobutan $= 10^{4-5}$, 1-Methylsilacyclopentan = 10, 1-Methylsilacyclohexan $= 10^{-1}$.

Die besondere Leichtigkeit, mit der Wasserstoff in 1-Stellung am Silacyclobutanring substituiert wird, erklären die Autoren mit dem energetisch besonders günstigen Übergangszustand VI.



VI

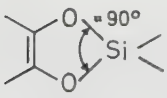
Seine Bildung wird von drei Faktoren beeinflußt:

a) Leichte Bildung von Si(5) durch günstige Angriffsmöglichkeit des Nucleophils, weil durch die Bindungswinkel im 4-Ring von angenähert 90° am Silicium "Platz" geschaffen ist.

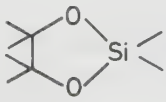
b) Geringere I-Spannung am Silicium (5) im Vergleich zu Silicium (4).

c) Stärkere Gruppenhäufung am Silicium (5) im Vergleich zu Silicium (4).

Diese Vorstellungen lassen sich auch auf das 1,3,2-Dioxasilol- (VII) bzw. auf das 1,3,2-Dioxasilolan-Ringsystem (VIII) übertragen und machen die Tendenz dieser Verbindungen, bei Raumtemperatur zu dimerisieren oder Polymerisationsreaktionen einzugehen, verständlich.



VII



VIII

Die Ringspannung sollte in den 1,3,2-Dioxasilolanen (VIII) wegen der "Briefumschlagsform" des 5-Rings geringer sein als in den 1,3,2-Dioxasilolen (VII); man erwartet hier einen endocyclischen O-Si-O-Winkel von angenähert 90°. Strukturuntersuchungen am Tris(o-phenylendioxy)silicat-Anion[15] und am Bis(o-phenylendioxy)phenylsilicat-Anion[11] ergaben nur geringe Abweichungen von diesem Wert (maximal $3,6^{\circ}$). Für den Reaktionsablauf der Dimerisation bzw. Polymerisation der 1,3,2-Benzodioxasilole sollten daher nachstehende Faktoren bestimmend sein:

a) Durch den endocyclischen Bindungswinkel am Silicium von etwa 90° bestehen günstige Angriffsmöglichkeiten für ein nucleophiles Teilchen, hier: die freien Elektronenpaare am Sauerstoff eines zweiten Moleküls.

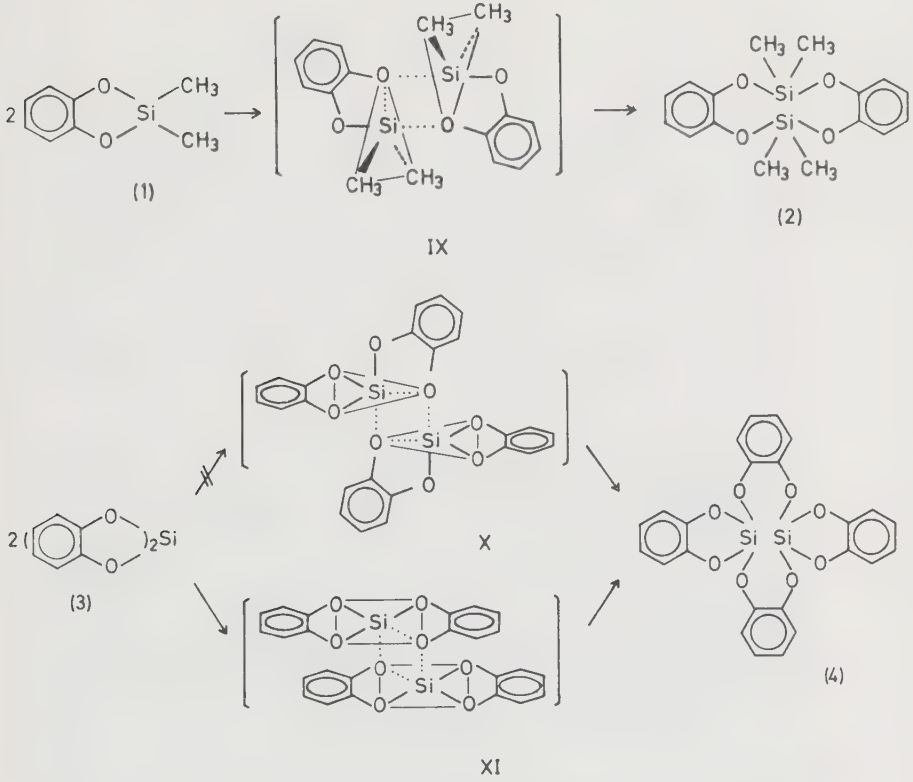
b) Die Deformation des Si-O-Bindungswinkels sollte eine Abnahme der π-Bindungsanteile der Si-O-Bindung bewirken. Dadurch wird die Basizität der Sauerstoffatome erhöht; dies sollte eine Zunahme der nucleophilen Reaktivität der Sauerstoffatome im gespannten 5-Ring zur Folge haben.

c) Der TBP-Übergangszustand (IX) (sp^3d) besitzt wesentlich geringere I-Spannung als die verzerrt tetraedrische Ausgangsverbindung (1) (sp^3); ähnliches gilt für eine tetragonal-pyramidale Anordnung (XI) (sp^2d^2).

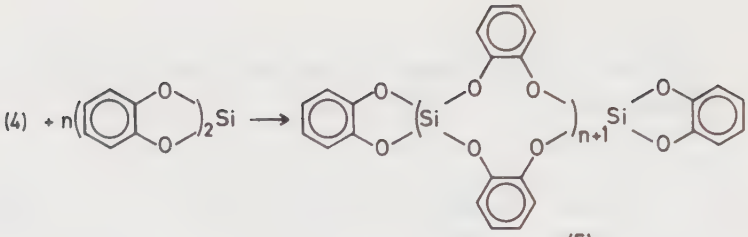
d) Zunehmende Gruppenhäufung im Übergangszustand bewirkt wahrscheinlich eine Verzerrung bzw. Torsion der trigonalen Bipyramide (IX).

e) Der TBP-Übergangszustand (X) bei der Polymerisation von Bis(o-phenylendioxy)silan sollte allerdings wegen der äquatorialen Anordnung von zwei Brenzcatechinresten (endocyclische O-Si-O-Winkel von etwa 120°!)

viel zu energiereich sein. Die tetragonal-pyramidale Struktur stellt dagegen einen möglichen Übergangszustand dar.



Während die Öffnung des gespannten 5-Ringes in der Verbindung (1) zum stabileren 10-Ring (2) führt, enthält das Reaktionsprodukt (4) noch zwei gespannte Dioxasilolringe; die Reaktion kann deshalb weitergehen und man gelangt schließlich zu kettenartigen Polymeren (5).

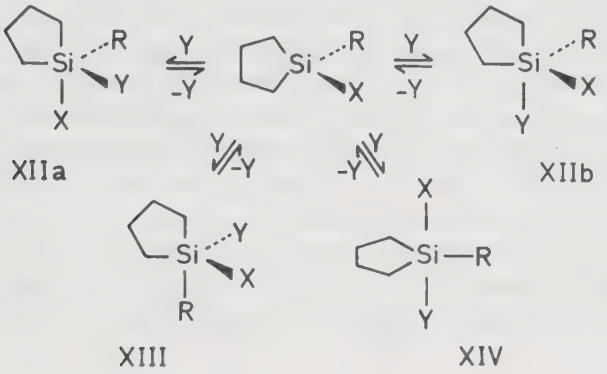


(5)

Bei der Diskussion von Mechanismen einiger S_N-Si-Reaktionen sind idealisierte Übergangszustände und Zwischenstufen mit sp^3d- und sp^2d^2-Hybridisierung diskutiert worden, ohne auf die Frage nach Stabilitätsunterschieden der möglichen Isomeren einzugehen, die durch Vertauschung der Liganden am TBP oder TP (= tetragonal pyramidal) Gerüst entstehen. Aus der Polaritätsregel geht hervor, daß elektronegative Liganden die apicalen Positionen bevorzugen[16-19]. Die nach dem CNDO/2-Verfahren berechneten Bindungsenergien pentakovalenter Phosphorverbindungen zeigen eine starke Abhängigkeit von der Verteilung der Liganden[10]. Im vom Computer "synthetisierten" $P(OH)_4CH_3$ bringt beispielsweise die apicale Anordnung der Methylgruppe eine Destabilisierung von 20 kcal/mol[10]. Aus den Rechnungen geht weiter hervor, daß apicale Liganden mehr Elektronendichte tragen und größere Bindungsabstände besitzen, was mit experimentellen Befunden in Übereinstimmung ist[9].

Diese Ergebnisse lassen sich qualitativ auf die Übergangszustände und Zwischenstufen bei S_N-Si-Reaktionen übertragen. In einigen Fällen sollte die energiearme apicale Anordnung der elektronegativen Substituenten Y und X (Y = angreifendes Nucleophil, X = austretende Gruppe) aus sterischen Gründen bzw. durch zu starkes Anwachsen von I-Spannung verhindert sein. Am übersicht-

lichen Beispiel einer nucleophilen Substitutionsreaktion am 1-Alkylsilacyclopentan sollen strukturelle Einflüsse auf den Substitutionsmechanismus erörtert werden.



Die vom Standpunkt der Polaritätsregel bevorzugte Spezies XIV besitzt die größte I-Spannung. Die energieärmste Form einer Zwischenstufe bzw. eines Übergangszustandes ist deshalb XII. Für den Ablauf der Substitution muß das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität gelten[20], das verlangt, daß Hin- und Rückreaktion das gleiche Energieprofil besitzen, nur daß es im Falle der Rückreaktion im "reversen" Prozeß in umgekehrter Richtung durchlaufen wird. Damit ergibt sich, daß die energetisch so günstige Form XIIa bzw. XIIb keinen Übergangszustand darstellt, doch läßt sich zeigen, daß XII als Zwischenstufe unter bestimmten Voraussetzungen mit dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität im Einklang ist.

Das Prinzip soll zunächst auf das einfache Beispiel einer Isotopenaustauschreaktion (Y = X*) angewendet werden; Isotopeneffekte sollen dabei unberücksichtigt

bleiben. Nimmt man an, daß der Angriff von X* in Richtung auf das unbesetzte Si-$3d_{z^2}$-Orbital erfolgt und X* mit diesem Wechselwirkung in Form einer σ-Bindung aufnimmt, dann wird X* im hypothetischen Übergangszustand die apicale Position der TBP einnehmen und X wird aus der äquatorialen Position abgespalten. Der äquatoriale Gerüstplatz ist aber, wie bereits betont, dem apicalen nicht äquivalent. Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität fordert nun aber für die Rückreaktion den "reversen" Prozeß, d. h. Anlagerung von X in der äquatorialen Position und Abspaltung von X* vom apicalen Gerüstplatz. Einen solchen Mechanismus zu fordern erscheint widersinnig, da sich X und X* in ihrem chemischen Verhalten voraussetzungsgemäß nicht unterscheiden sollen.

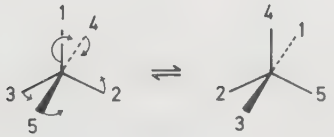
Damit ergibt sich, daß kein Reaktionsmechanismus mit dem TBP-Übergangszustand XII existiert, der sowohl das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität erfüllt als auch dem gleichen chemischen Verhalten von X und X* Rechnung trägt. Man kann die Anwendung dieses Prinzips erweitern und folgern, daß es bei der nucleophilen Substitution von X durch ein im chemischen Verhalten ähnliches Y ebenso erfüllt ist.

Dagegen können die energiereicheren Spezies XIII und XIV im Einklang mit dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität als Übergangszustände formuliert werden.

Stellt XII eine Zwischenstufe ausreichender Lebensdauer dar, dann bleibt Mikroreversibilität gewahrt, wenn in einem molekularen Umordnungsprozeß X und X* die Plätze tauschen, so daß Anlagerung und Abspaltung aus äquivalenten Gerüstpositionen erfolgen. F.H. WESTHEIMER[21]

behandelt die molekularen Umordnungsprozesse einiger pentakovalenter Phosphorverbindungen als BERRY-Pseudorotation (BPR), doch zeigen neueste Untersuchungen, daß BPR nicht der einzig mögliche Umordnungsprozeß an einem TBP Gerüst ist, sondern daß auch TURNSTILE-Rotationen (TR) physikalisch mögliche Prozesse sind. Umordnungsprozesse an Molekülen mit n-plätzigem Gerüst lassen sich besonders elegant mittels Permutationsoperatoren aus der symmetrischen Gruppe S_n beschreiben[10].

BPR-Mechanismus
(1 4 2 3)



TR-Mechanismus
(1 4)(2 3 5)

Da BPR- und TR-Prozesse, wie berechnete Modellsituationen zeigen, nur verhältnismäßig geringe Aktivierungsenergien erfordern[10], ergibt sich für den Ablauf der Isotopenaustauschreaktion näherungsweise das nachstehende Energieprofil (Abb. 8.2).

Die wesentlichen Merkmale dieses Reaktionsmechanismus folgen aus dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität: Das Primäraddukt ist eine (metastabile) Zwischenstufe; erst nach einem BPR- oder TR-Prozeß, der XII c in XII d überführt, wird die austretende Gruppe abgespalten:

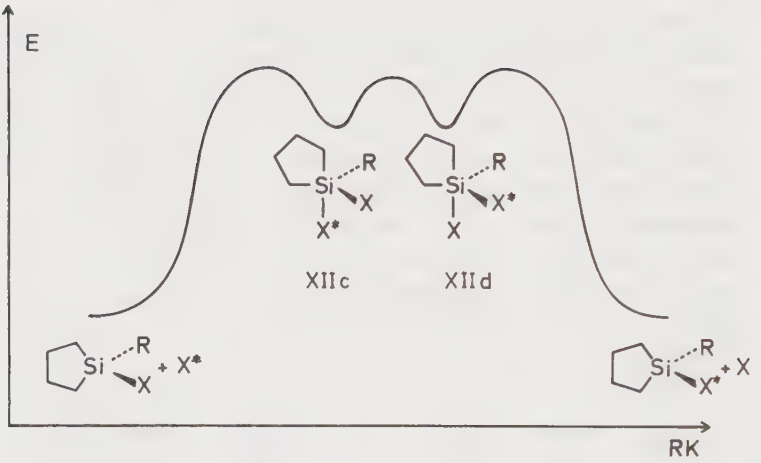
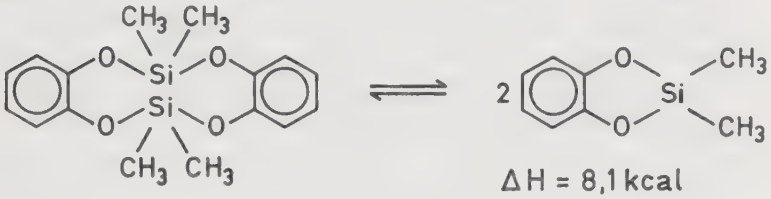


Abb. 8.2

Energieprofil einer (hypothetischen) S_N-Si-Reaktion mit TR- oder BPR-Umordnung der TBP Zwischenstufe.

Ein besonderes Merkmal dieses Mechanismus sollte seine vergleichsweise geringe Aktivierungsenergie darstellen; bislang fehlt aber für seine Existenz jeder experimentelle Beweis. Nicht einmal für stabile pentakovalente Verbindungen des Siliciums gibt es gegenwärtig experimentelles Material, das auf BPR- oder TR-Vorgänge in diesen Verbindungen hinweist. Die stabilen Bis(o-phenylendioxy)organosilicate und die entsprechenden freien Säuren könnten möglichweise diesen Umordnungsprozessen unterliegen. Hier bietet sich ein interessanter Ausgangspunkt für experimentelle Untersuchungen.

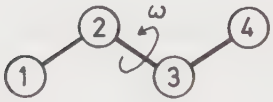
Bei der Diskussion der Dimerisations- bzw. Polymerisationsreaktion der 1,3,2-Benzodioxasilole wurde auf die Rückreaktion nicht näher eingegangen. Die Leichtigkeit, mit der bei der Rückreaktion Spaltung von Si-O-Bindungen im 6,6,13,13-Tetramethyldibenzo[d,i]-1,3,6,8,2,7-tetraoxadisilecin erfolgt, erscheint zunächst unverständlich; auch polymeres Bis(o-phenylendioxy)silan depolymerisiert auffallend leicht.



Um die Reaktivität des 10-Ringes zu erklären, sollen zunächst die existenzfähigen Konformationen dieser Verbindung diskutiert werden. Dabei soll vom Cyclodecan ausgegangen werden.

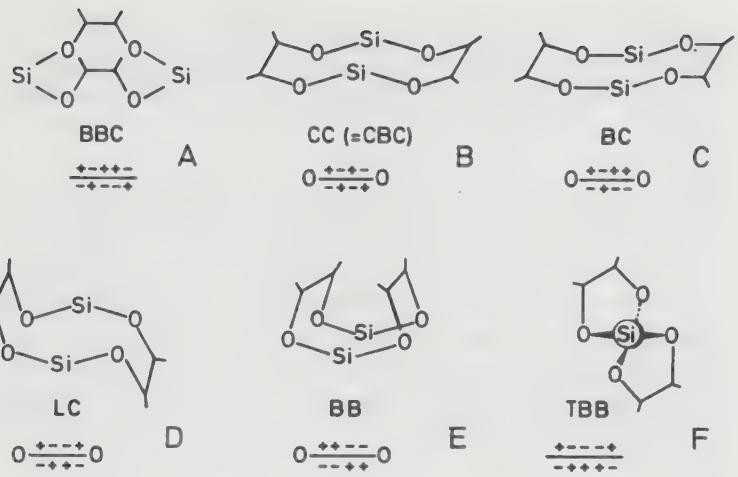
Eine systematische Untersuchung über die Konformationen der mittleren Ringe und die Berechnung ihrer Ringspannung wurde von J.B. HENDRICKSON[22,23] durchgeführt. Beim Cyclodecan gibt es nach HENDRICKSON 13 "lebensfähige" Konformationen (Enantiomerenpaare wurden dabei als eine Konformation gezählt). Da der 10-Ring zwei planare Brenzcatechinreste enthält, muß er in den Positionen 4,5 und 9,10 cis-Bindungen enthalten, das heißt, der diedrische Winkel ω der Zentren 3,4,5,6 und 8,9,10 muß jeweils - zumindest annähernd - 0° betragen. Der diedrische Winkel ω wird definiert als der Torsionswinkel den drei Bindungen der Hauptkette bilden, wenn diese Bindungen im

Sinne einer NEWMAN-Projektion entlang der mittleren Bindung (Torsionsachse) in eine Ebene projiziert werden.



Unter diesen Voraussetzungen bleiben - abgeleitet vom Cyclodecan - noch 6 Konformationen. Zusätzlich zur Abbildung lassen sie sich nach HENDRICKSON[22] durch nachstehende Symbolik beschreiben: Man projiziert die betrachtete Konformation senkrecht zu ihrer Symmetrieebene oder -achse, die durch eine waagrecht Linie wiedergegeben wird, in eine Ebene. Zur Kennzeichnung der Konformation dienen dann die Vorzeichen der Diederwinkel. Die Vorzeichen der Diederwinkel oberhalb des Symmetrieelements werden über den Strich, die der unterhalb liegenden darunter geschrieben. Verdrillungen im Uhrzeigersinn erhalten negatives, Verdrillungen gegen den Uhrzeigersinn positives Vorzeichen. Halbiert die Symmetrieebene eine Bindung, so wird der diedrische Winkel von 0° durch eine 0 in Höhe der waagrechten Linie dargestellt. Zusätzlich läßt sich die Konformation noch durch die in ihr enthaltenen Sessel- (Chair = C) und Wannenteile (Boat = B) beschreiben. Der Buchstabe T bedeutet, daß die Konformation nur eine Symmetrieachse besitzt. LC beschreibt die sogenannte "Long Chair"-Form, die zwischen BC und CB liegt.

Die ersten fünf Konformationen (A - E) enthalten mindestens eine Symmetrieebene, die sechste (F) nur eine zweizählige Drehachse C_2.



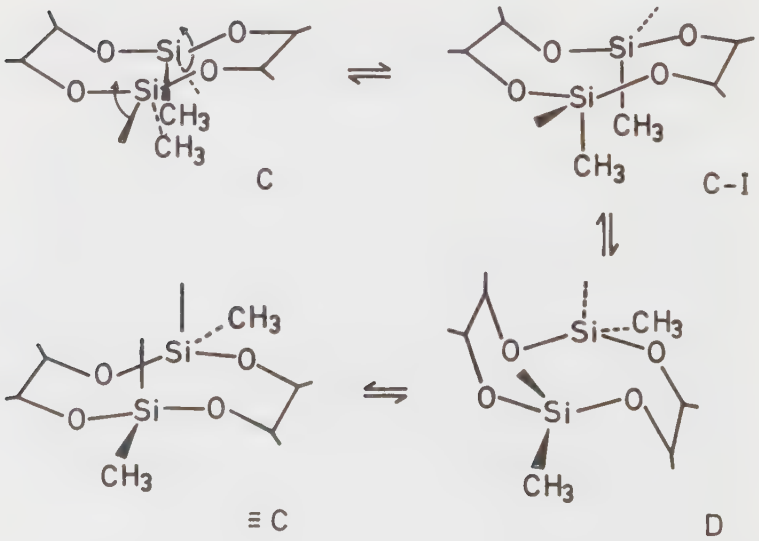
Anhand von DREIDING-Konformationsmodellen wurde nun untersucht, welche der Konformationen A - F sich unter Berücksichtigung der Substituenten sterisch verwirklichen lassen:

Konformation A erfordert eine Annäherung der Benzolringe auf etwa 2,8 Å, die Abstände der Ringebenen in kristallisierten Aromaten liegen aber zwischen 3,4 und 3,7 Å [24]. In Charge-Transfer-Komplexen von Aromaten findet man Abstände der Ringebenen von 3,23 bis 3,38 Å [25,26]. Selbst im 2,2-Paracyclophan (Di-p-Xylylen) nähern sich nur die paraständigen Kohlenstoffatome der Benzolringe auf einen Abstand dieser Größenordnung [27] (2,83 Å); der Abstand der "gebogenen" Benzolringe beträgt in den ortho-Positionen bereits 3,09 Å. Konformation A wird deshalb nicht berücksichtigt.

In Konformation B sind alle C-O-Bindungen in annähernd gestaffelter Konformation zu den Si-C-Bindungen; die

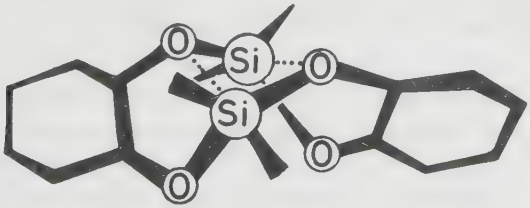
Wasserstoffatome je einer $SiMe_2$-Gruppe liegen etwa 2,5 Å über den Ebenen der Benzolringe. Konformation B sollte verhältnismäßig energiereich, aber existenzfähig sein.

Konformation C läßt sich wegen zu geringer Abstände der $SiMe_2$-Gruppen in unverzerrter Form nicht verwirklichen, doch erscheint eine verzerrte Form C-I, für welche die Symbolik BC $O\overset{+-++}{\underset{-+--}{\rule{2em}{0.4pt}}}O$ noch zutrifft, existenzfähig. Eine weitere Verdrillung ergibt dann Konformation D, die ebenfalls "lebensfähig" sein sollte (Der Übersichtlichkeit halber wurden nur die sich störenden Methylgruppen gezeichnet).



Konformation E erscheint anhand der Modelle sterisch noch ungünstiger als A. Würde man keine Verzerrung zulassen, müßten zwei Methylgruppen den gleichen Ort einnehmen; die zueinander geneigten Benzolringe würden sich bis auf etwa 1 Å nähern. Auch durch Verzerrung läßt sich dieser geringe Abstand nur wenig vergrößern. Bei stärkerer Abstandsvergrößerung der aromatischen Ringe geht E in A über, das ebenfalls nicht existenzfähig sein sollte.

Unter den Konformationen A bis E findet man keine, die die besondere Reaktivität des 10-Rings erklären würde. In Konformation F wird neben sterisch günstiger Anordnung der $SiMe_2$-Gruppen vorallem ein verhältnismäßig geringer Abstand der nicht unmittelbar gebundenen Silicium- und Sauerstoffatome von ungefähr 2,5 Å beobachtet. Bei entsprechender Torsion läßt sich diese Annäherung im Modell noch vergrößern; allerdings nähern sich dann auch die Sauerstoffatome beträchtlich. Im Modell ergibt sich durch diese Annäherung eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination der Siliciumatome.



F

Die reversible Ringöffnung könnte dann durch zunehmende bindende Wechselwirkung der sterisch günstig angeordneten, aber ursprünglich nicht unmittelbar gebundenen Silicium- und Sauerstoffatome ausgelöst werden. In einem synchronen Prozeß könnten dann zwei Si-O-Bindungen

gelöst und zwei neue gebildet werden. Die Beschreibung der Ringöffnungsreaktion durch einen Mehrzentren-Synchronmechanismus ist mit der Beobachtung in Einklang, daß unter den Reaktionsbedingungen keine Polymeren entstehen. Für einen Radikal-Mechanismus konnte ESR-spektroskopisch bis zu Temperaturen von 130°C kein Hinweis erhalten werden.

Ausgehend vom Cyclodecan erscheint es schwierig vorherzusagen, welche Konformation des 10-Rings energetisch am meisten begünstigt ist, denn der Ersatz von Kohlenstoff durch Heteroatome führt zu einer außerordentlichen Komplizierung der Verhältnisse.

In den Konformationen D und F können die Methylgruppen durch Spiegelung bzw. Drehung in einander überführt werden, das bedeutet, sie besitzen die gleiche chemische Umgebung. In den ^{1}H-NMR-Spektren dieser Konformationen sollte jeweils nur ein Signal für die Protonen der $SiMe_2$-Gruppe erscheinen. Bei B und C-I sollten die Signale in Doubletts aufspalten. Das ^{1}H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zeigt aber nur ein Singulett bei τ = 0,37 (Lösungsmittel: Deuterochloroform, Standard: TMS, intern). Liegen temperaturabhängige Konformationsgleichgewichte in Lösung vor, sollte das Signal der $SiMe_2$-Protonen bei tieferer Temperatur aufspalten. Eine etwa 8 %ige Lösung der Verbindung in Methylenchlorid zeigte bis -75°C lediglich eine zunehmende Signalverbreiterung.

Anhand der Konformationsmodelle würde man folgende Reihe zunehmender Stabilität erwarten: B < C-I < F ≦ D. Röntgenstrukturuntersuchungen könnten wenigstens die Frage nach der stabilsten Konformation im festen Zustand beantworten und damit eine eingehender Diskussion des Reaktionsmechanismus erlauben.

8.4. Literatur

1. M.W.GRANT u.R.H.PRINCE,J.Chem.Soc.(A) 1969,1138.
2. L.H.SOMMER,"Stereochemistry,Mechanism and Silicon", McGraw-Hill Book Company N.Y.,1965.
3. C.EABORN,"Organosilicon Compounds",Butterworth Scientific Publications,London,1960.
4. M.W.GRANT u.R.H.PRINCE,J.Chem.Soc.(A) 1968,2305.
5. P.D.BARTLETT u.L.H.KNOX,J.Amer.Chem.Soc.61,3184 (1939).
6. P.D.BARTLETT u.S.LEWIS,J.Amer.Chem.Soc.72,1005 (1950).
7. L.H.SOMMER,O.F.BENNETT,P.G.CARTWELL u.D.R.WEYENBERG, J.Amer.Chem.Soc.79,3295 (1957).
8. G.GIACOMETTI,J.Chem.Phys.23,2068 (1953).
9. L.S.BARTELL u.K.W.HANSEN,Inorg.Chem.4,1777 (1965).
10. P.GILLESPIE,P.HOFFMANN,H.KLUSACEK,D.MARQUADING,S.PFOHL, F.RAMIREZ,E.A.TSOLIS u.I.UGI,Angew.Chem.83,691 (1971).
11. F.P.BOER,J.J.FLYNN u.J.W.TURLEY,J.Amer.Chem.Soc.90, 6973 (1968).
12. C.L.FRYE,G.E.VOGEL u.T.A.HALL,J.Amer.Chem.Soc.83,996 (1961).
13. J.W.TURLEY u.F.P.BOER,J.Amer.Chem.Soc.90,4029 (1968).
14. E.L.ELIEL,"Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw-Hill Book Company N.Y.,1962,S.265.
15. J.J.FLYNN u.F.P.BOER,J.Amer.Chem.Soc.91,5756 (1969).
16. R.E.RUNDLE,Acta Cryst.14,585 (1962).
17. R.E.RUNDLE,J.Amer.Chem.Soc.85,112 (1963).
18. R.J.GILLESPIE,J.Chem.Educ.47,18 (1970).
19. E.L.MUETTERTIES,K.J.PACKER u.R.SCHMUTZLER,Inorg.Chem. 3,1298 (1964).

20. R.C.TOLMAN,"Statiscal Mechanics with Applications to Physics and Chemistry",Chemical Catalog,N.Y.,1927.

21. F.H.WESTHEIMER,Accounts Chem.Res.1,70 (1968).

22. J.B.HENDRICKSON,J.Amer.Chem.Soc.86,4854 (1964).

23. J.B.HENDRICKSON,J.Amer.Chem.Soc.89,7036 (1967).

24. H.A.STAAB,"Einführung in die theoretische organische Chemie",Verlag Chemie,Weinheim/Bergstr.,1964,S.384.

25. R.FOSTER,"Organic Charge Transfer Complexes",Acad. Press,London,1969.

26. G.BRIEGLEB,"Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe", Springer Verlag,Berlin,1961.

27. C.J.BROWN,J.Chem.Soc.1953,3265.

F. Spektroskopische Untersuchungen

9. Röntgen-Photoelektronenspektren (ESCA)

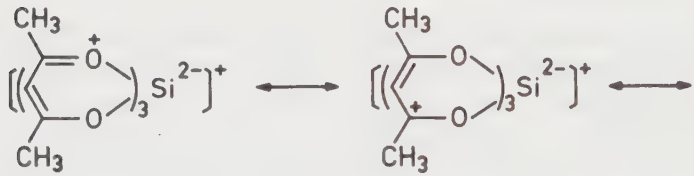
9.1. Ausgangspunkt

In den ionischen Komplexverbindungen des Siliciums der Koordinationszahlen 5 und 6 treten Formal-Ladungen am Silicium auf. Sie entstehen dadurch, daß zum Aufbau der 5 bzw. 6 σ-Bindungen bei der Besetzung der sp^3d-, (sp^2d^2-) bzw. sp^3d^2-Zustände des Zentralatoms das Ligandensystem die größere Zahl von Elektronen liefert. Unter diesen Voraussetzungen (kovalente Zentralatom-Ligand-Bindungen) trägt das Siliciumatom bei fünffacher Koordination eine, bei sechsfacher Koordination zwei negative Formal-Ladungen.

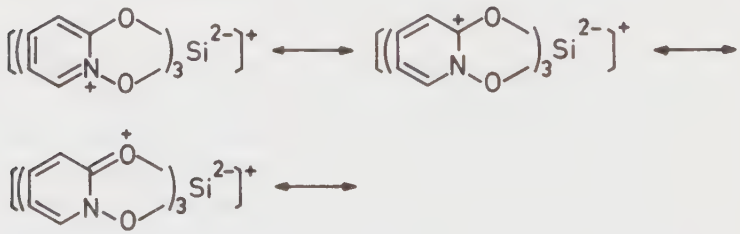
Während in den anionischen o-Arylendioxykomplexen die Liganden neutrale Molekülteile darstellen, so daß die Gesamtladung des Komplexes der Formal-Ladung des Siliciums entspricht, ist beispielsweise im kationischen Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconium Kation jeder der drei zweizähnigen Liganden einfach positiv geladen, so daß insgesamt eine positive Gesamtladung resultiert.

Negative Formal-Ladungen am Silicium können auf Grund der Orthogonalitätsbedingung (π-σ-Separation) im Rahmen der LCAO-Verfahren in erster Näherung nicht konjugativ delokalisiert werden. Ein Abfließen der negativen Überschußladung ist deshalb nur durch induktive Effekte (Bindungspolarisation) erlaubt. Allerdings bieten die hier betrachteten Systeme - 4 oder 6 elektronegative Atome in unmittelbarer Bindung an das Zentralatom - dafür günstige Voraussetzungen.

Die positive Ladung der Liganden-π-Systeme dagegen kann, wie das Beispiel des Silicium-Tris(acetylaceto-nato)-Komplexes zeigt, über das Ligandensystem delokalisiert werden.



Eine weitergehende Delokalisierung der positiven Ladungen über die Ligandensysteme ist beim Tris(2-oxy-pyridin-N-oxy)siliconium-Komplex möglich.



Der partielle Oxoniumcharakter der Sauerstoffatome in den kationischen Chelaten verstärkt infolge geringerer Abschirmung ihrer Kernladung ihre elektronenanziehenden Eigenschaften. Die Zunahme des -I-Effektes der Sauerstoffatome sollte deshalb eine im Vergleich zu den anionischen Komplexen geringere Ladungsdichte am Silicium zur Folge haben. Es erscheint deshalb interessant, verschiedene Verbindungen des Siliciums unter diesen Gesichtspunkten zu vergleichen. Eine Meßgröße, die es erlaubt, Ladungsdichten an Atomen (außer Wasserstoff) abzuschätzen, ist die Ionisierungsenergie innerer Atomorbitale, die auf dem Wege der Röntgen-

Photoelektronen-Spektroskopie zugänglich ist. Eine Anzahl verschiedener Siliciumverbindungen sind bereits nach dieser Methode untersucht worden[1]. In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals die anionischen Chelatkomplexe des Siliciums vermessen.

9.2. Prinzip der Meßmethode und ihrer Auswertung

Bei der Einwirkung von Röntgenstrahlung auf Materie (es sollen nur Isolatoren betrachtet werden) sind vier Prozesse der Elektronenhülle zu beobachten: Röntgenabsorption, Röntgenfluoreszenz, Elektronenemission und AUGER-Elektronenemission.

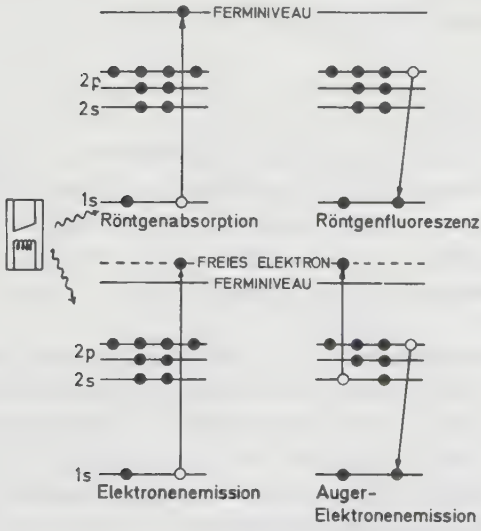


Abb. 9.1

Röntgenabsorption: Eine Röntgenabsorptionskante entsteht, wenn ein gebundenes Elektron durch Röntgenstrahlung in das erste unbesetzte Niveau angeregt wird, das auf Grund der Auswahlregeln erlaubt ist. Für einen Isolator ist dies der tiefste Energiezustand des Leitfähigkeitsbandes. Wenn die Energie der anregenden Röntgenquanten zunimmt, erfolgt zunehmend Anregung in höhere Niveaus des Leitfähigkeitsbandes und die Absorptionskurve wird weitgehend von der Struktur der äußeren unbesetzten Bänder abhängen.

Elektronenemission: Der Prozeß, der einem ESCA-Spektrum zugrundeliegt, ist die Emission von Photoelektronen. In der schematischen Darstellung von Abb. 9.1 wird durch das Röntgenquant ein 1s-Elektron abgespalten. Seine kinetische Energie ist gegeben durch die Energie der anregenden Röntgenstrahlung und seiner Bindungsenergie $E_{Bind.}$.

$$E_{kin.} = h \cdot \nu - E_{Bind.} \qquad (9.1.)$$

Röntgenfluoreszenz: Wenn eine Leerstelle einer inneren Schale erzeugt wird, kann diese durch ein Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt werden; die freiwerdende Energie wird in Form von "charakteristischer Röntgenstrahlung" abgegeben.

AUGER-Elektronenemission: Die Auffüllung der Leerstelle kann aber auch durch strahlungslose Übergänge erfolgen; die freiwerdende Energie wird einem Elektron der äußeren Schalen übertragen, das abgespalten wird. Durch ESCA-Spektroskopie kann auch die Energie von AUGER-Elektronen bestimmt werden.

Bei den ESCA-Spektren entsteht eine Unschärfe in der kinetischen Energie der emittierten Elektronen durch die Ungenauigkeit ihrer Messung (Spektrometerbeitrag ΔE_S), durch die Unschärfe in der Orbitalenergie (ΔE_N) und auf Grund der Linienbreite der anregenden monochromatischen Röntgenstrahlung (Quellenbeitrag ΔE_Q).

$$\Delta E_{kin.} = \Delta E_S + \Delta E_N + \Delta E_Q \qquad (9.2.)$$

Da der Quellenbeitrag ΔE_Q mit steigender Ordnungszahl des Antikathodenmaterials zunimmt, wird bevorzugt Magnesium oder Aluminium K_α-Strahlung verwendet.

Elektronisches Rauschen kann mit Hilfe eines Computers, der ein mehrfaches Durchfahren des Spektrums erlaubt, herausgemittelt werden. Die Ionisierungsenergien können so in vielen Fällen bis auf einen Fehler von weniger als $\mp$ 0,1 eV bestimmt werden. Nähere Einzelheiten über das Spektrometer, die Arbeitsweise des Computers und des Analysators, sowie über die Speicherung und Zählung der im Elektronenvervielfacher verstärkten Impulse sind in der Literatur[2,3,4] beschrieben worden.

Ein Vorteil der ESCA-Methode besteht darin, daß alle Elemente einer Probe (außer Wasserstoff) mit vergleichbarer Empfindlichkeit in einem Arbeitsgang untersucht werden können. Abb. 9.2 zeigt das Übersichtsspektrum von Triäthylammonium Bis(o-phenylendioxy)methylsilicat.

Die wohl wichtigste Anwendung der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie beruht auf der Tatsache, daß die Orbitale eines Atoms durch ihre chemische Umgebung beein-

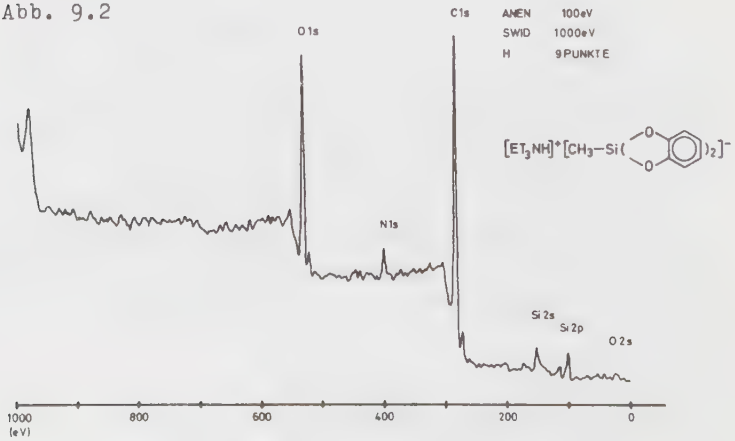
flußt werden. So erschwert ein Elektronenmangel in der Elektronenhülle den Austritt eines Photoelektrons, das heißt die Bindungsenergie $E_{Bind.}$ erhöht sich um die "chemische Verschiebung" $\Delta E_{Bind.}$. K. SIEGBAHN[2] konnte zeigen, daß die chemische Verschiebung von der "effektiven Ladung" q des Atoms abhängt.

$$\Delta E_{Bind.} = f(q) \qquad (9.3.)$$

Die Funktion f(q) kann als ein Maß für die elektronische Beeinflussung der Ladungsdichte durch Nachbaratome und -gruppen angesehen werden. NORDBERG, BRECHT, FAHLMANN und VAN WAZER[1] zeigten an verschiedenen Siliciumverbindungen, daß keine einfache Beziehung besteht zwischen Atomladungen, wie sie auf Grund der Polarisation von Einfachbindungen abgeschätzt werden können, und der Bindungsenergie der Si-2s- und Si-2p-Elektronen.

Da die chemischen Verschiebungen des Siliciums leider verhältnismäßig klein sind, soll neben der relativen Einordnung der Verbindungen nach steigender Ladungsdichte am Silicium nur eine grobe Abschätzung von Überschußladungen versucht werden.

Abb. 9.2



9.3. Aufnahme der Spektren

Die ESCA-Spektren wurden mit einem VARIAN IEE-15 Spektrometer augenommen. Sämtliche Proben wurden unter trockenem Stickstoff fein zerrieben. Der mit Klebefolie versehene, zylindrische Probenhalter wurde kurz in der Substanz gerollt und sofort in das Spektrometer eingeführt. Die Spektrometerdaten finden sich in den Abbildungen der Spektren. Es bedeuten:

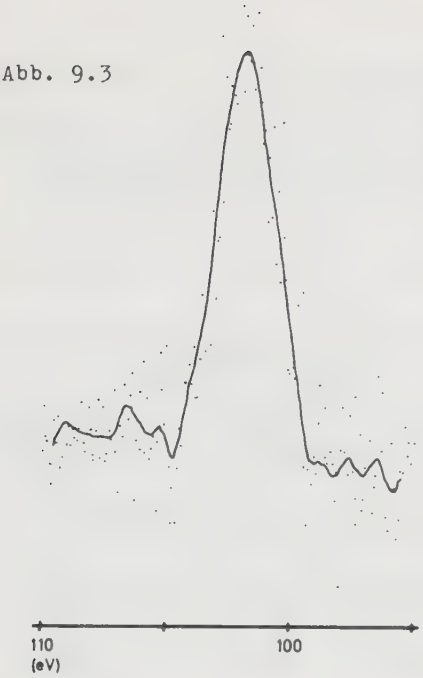
# POINTS	Number of points (Anzahl der Punkte, über die bei der digitalen Glättung des Spektrums gemittelt wurde).
REG	Region number (Meßbereich. Es stehen insgesamt zehn Meßbereiche zur Verfügung).
ELEM	Element (Ordnungszahl des untersuchten Elements).
INBE	Initial binding energy (eV) (Bindungsenergie zu Beginn des Sweeps, d.h. am linken Rand des Spektrums).
INVO	Initial voltage (eV) (Bremsspannung zu Beginn des Spektrums).
SWID	Sweep width (eV) (Breite des Sweeps in eV).
STIM	Sweep time (sec) (Dauer eines Durchlaufs in Sekunden).

# SCA	Number of scans (Anzahl der Durchläufe).
# CHA	Number of channels (Zahl der zur Datenspeicherung benützten Kanäle).
MAX, MIN	Maximum, minimum number of pulses (Maximale und minimale Zahl von Impulsen in einem Speicherkanal).
P/SEC	Pulses per sec (Die gleichen Werte umgerechnet auf Impulse pro Sekunde).
SCOM	Scans completed (Anzahl der akkumulierten Durchläufe).
ANEN	Analysator energy (eV) (Analysatorenergie. Alle Elektronen, welche beim Eintritt in den Analysator die Energie ANEN besitzen, werden fokussiert und gezählt).
XREN	X-ray energy (eV) (Energie der anregenden Röntgenstrahlung).

Wegen nicht reproduzierbarer Potentiale müssen die Spektren auf einen Standard bezogen werden. Dazu wird üblicherweise der C-1s-Peak der Klebefolie (184 eV) herangezogen; die anderen Maxima werden dann entsprechend korrigiert.

Als Beispiele seien die Detailspektren von Triäthylammonium Bis(o-phenylendioxy)methylsilicat für Silicium und Sauerstoff abgebildet.

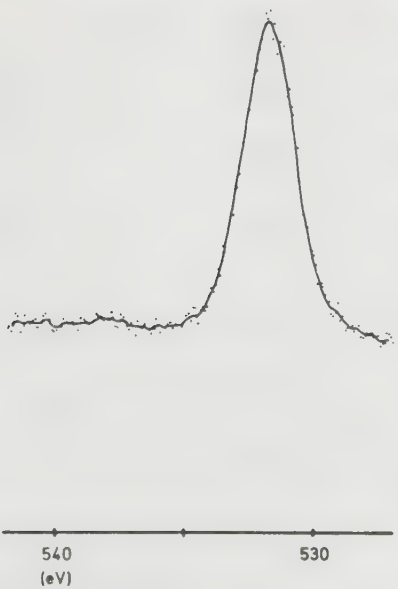
Abb. 9.3



ELEMENT Si
TEMPERATUR 30°
ANEN 100eV

$[ET_3NH]^+ [CH_3-Si(O,O)_2]^-$

```
>MP
# POINTS= 13

>Z

>D?
PFG #     P
INPE =  110
INVO = 1PTP
SWID =   15
STIM =   80
#SCA =   70
#CHA =  1P0
MAX,MIN  171P  1P04
P/SEC     30R   P16
```



ELEMENT O
TEMPERATUR 30°
ANEN 100eV

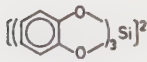
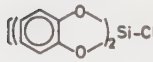
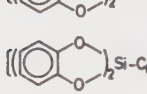
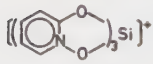
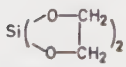
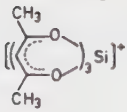
$[ET_3NH]^+ [CH_3-Si(O,O)_2]^-$

```
>M3
# POINTS= 7

>7

>D3
PFG #     3
FLEM =    R
INPE =  542
INVO =  R40
SWID =   15
STIM =   P0
#SCA =   P5
#CHA =  1R0
MAX,MIN  3300  1166
P/SEC     11RR   41R
```

9.4. Diskussion der ESCA-Spektren

In Tabelle I sind die eigenen Meßergebnisse und einige in diesem Zusammenhang interessante Literaturdaten aufgeführt.

Tabelle I

VERBINDUNG	BINDUNGSENERGIE (eV)			Lit.
	Si_{2s}	Si_{2p}	O_{1s}	
	152,4 (∓0,4)	101,1 (∓0,3)	531,4 (∓0,4)	
	152,1 (∓0,2)	101,1 (∓0,1)	531,1 (∓0,1)	
	152,3 (∓0,4)	101,3 (∓0,2)	531, (∓0,2)	
	154,8 (∓0,3)	103,9 (∓0,2)	531,9 (∓0,2)	
SILICONE	149,3-153,1	98,2-102,4		5
	153,5	102,8		5
	155,0	103,8		5
K_2SiF_6	157,4	106,4		5
$(C_6H_5)_4Si$		103,2		1
$(C_6H_5)_3Si-Si(C_6H_5)_3$		102,2		1

Sie zeigen, daß die Bindungsenergie der Si-2p-Elektronen in der Reihe $[(C_6H_4O_2)_3Si]^{2-} < [CH_3\text{-}Si(O_2C_6H_4)_2]^- < [C_6H_5\text{-}Si(O_2C_6H_4)_2]^- < Si(O_2C_2H_4)_2 < [acac_3Si]^+ < [(C_5NH_4O_2)_3Si]^+ < SiF_6^{2-}$ zunimmt. Dies entspricht einer formalen Zunahme der effektiven Kernladung. Die Unterschiede in den ESCA-Spektren ermöglichen daher Aussagen über den Ladungszustand des Siliciums.

Die Ladung am Silicium läßt sich unabhängig davon aus den Elektronegativitätsunterschieden des Siliciums gegenüber seinen Nachbaratomen abschätzen. Dazu benötigt man die Ionenbindungsanteile I aller Si-X Bindungen, die man nach L. PAULING[6] über den Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Elektronegativitätsdifferenz abschätzen kann. Abb. 9.4 zeigt an einigen Halogenverbindungen den Zusammenhang zwischen dem Ionenbindungsanteil I (aus Dipolmomentsmessungen) und den Elektronegativitätsdifferenzen nach PAULING.

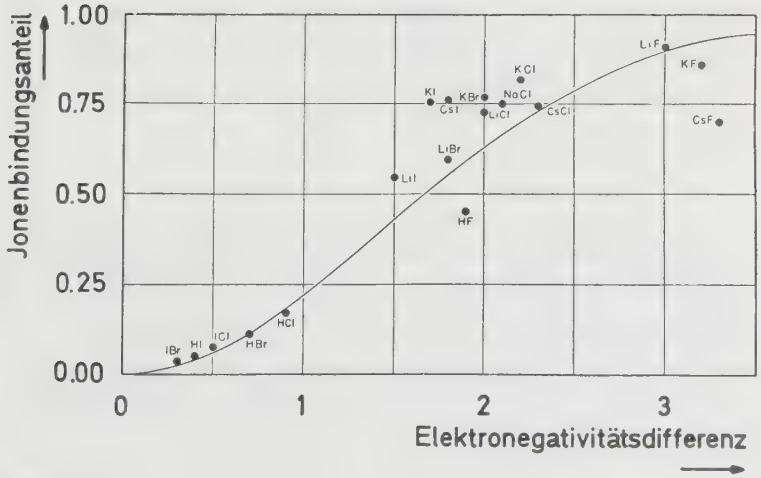


Abb. 9.4

Die Ladung q* des Siliciums ergibt sich dann zu

$$q^* = N + \sum_{i=1}^{n} I_i \cdot e \qquad (9.4.)$$

wobei N die Formal-Ladung, I der Ionenbindungsanteil und e die positive oder negative Elementarladung bedeuten, und die Summation über alle n Bindungen des Siliciums erfolgt.

Wie Abb. 9.5 lehrt, ist ein angenähert linearer Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie E der Si-2p-Elektronen und q* erfüllt, wenn man in einer groben Näherung voraussetzt, daß die Ionenbindungsanteile verschiedener σ-Bindungen des Siliciumatoms unabhängig von einander sind.

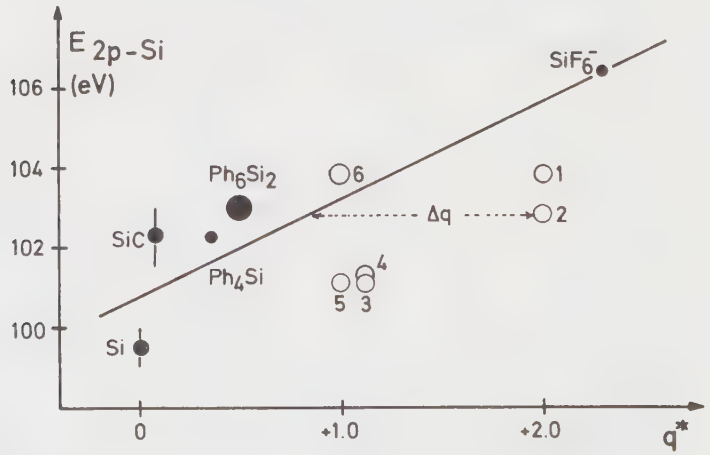


Abb. 9.5

1 = SiO_2, 2 = $(C_2H_4O_2)_2Si$, 3 = $[(C_6H_4O_2)_2Si\text{-}CH_3]^-$,
4 = $[(C_6H_4O_2)_2Si\text{-}C_6H_5]^-$, 5 = $[(C_6H_4O_2)_3Si]^{2-}$,
6 = $[(C_5NH_4O_2)_3]^+$.

Bedauerlicherweise sind nur wenige, für eine solche Eichung geeignete Verbindungen untersucht worden, so daß die Gerade in Abb. 9.5 auch durch die Verbindungen $(C_6H_5)_4Si$, $(C_6H_5)_3Si\text{-}Si(C_6H_5)_3$ und SiF_6^- festgelegt werden muß, die nach Literaturangabe[1] keine p_π-d_π-Wechselwirkung aufweisen sollen; solche Verbindungen sind durch volle Kreise gekennzeichnet.

Deutliche Abweichung von der Linearität ist vorallem durch π-Bindungsanteile infolge Wechselwirkung freier Elektronenpaare mit unbesetzten Si-3d-Orbitalen zu erwarten. Dies zeigt sich klar im $Si(O_2C_2H_4)_2$ und im SiO_2; die Ionisierungsenergie ist hier in Übereinstimmung mit den Vorstellungen über den Bindungscharakter der Si-O-Bindung wesentlich geringer als es das Modell der polarisierten Einfachbindungen fordert. Die Abweichung ΔE beträgt im Falle des $Si(O_2C_2H_4)_2$ laut Abb. 9.5 fast 3 eV; dies entspricht einer Abnahme der positiven Ladung ($-\Delta q$) um fast 1,2 Einheiten.

Bei Anwendung des Modells partiell ionischer Einfachbindungen muß die Ladung q* am Silicium also spektroskopisch um den Betrag Δq korrigiert werden. Numerisch ergibt sich aus der Geradengleichung in Abb. 9.5

$$q^* + \Delta q = q = 0{,}4\ E_{Si\text{-}2p} - 40{,}3 \qquad (9.5.)$$

E ist in Elektronenvolt einzusetzen, q ergibt sich dann in positiven oder negativen Ladungseinheiten. Die resultierende Ladung q kann als "effektive Ladung" im Sinne SIEGBAHNS "ionischen Modells"[2] verstanden werden. In Tabelle II sind die q- und q*-Werte einander gegenübergestellt.

Tabelle II

Verbindung	q	q*	Δq
$(C_6H_4O_2)_3Si^{2-}$	+ 0,1	+ 1,0	- 0,9
$(C_6H_4O_2)_2Si\text{-}CH_3^-$	+ 0,1	+ 1,1	- 1,0
$(C_6H_4O_2)_2Si\text{-}C_6H_5^-$	+ 0,2	+ 1,1	- 0,9
$(C_2H_4O_2)_2Si$	+ 0,8	+ 2,0	- 1,2
SiO_2	+ 1,2	+ 2,0	- 0,8
$(C_5NH_4O_2)_3Si^+$	+ 1,2	+ 1,0	+ 0,2

Es muß betont werden, daß chemische Verschiebungen nur im Rahmen einer sehr groben Näherung als lineare Funktion der effektiven Ladung q angesehen werden dürfen. Eine solche Betrachtung erscheint bei weitgehend kovalenten Molekülen als zulässig[2].

Im Gegensatz zu den zu den Si-2p-Zuständen ändern sich die Bindungsenergien der Sauerstoff-1s-Elektronen nur sehr geringfügig. Leider sind hier zu wenige Vergleichsdaten für eine eingehendere Diskussion verfügbar.

Die sehr geringe Abnahme der O-1s-Bindungsenergie beim Übergang vom Bis(o-phenylendioxy)phenyl- zum Bis(o-phenylendioxy)methylsilicat liegt am Rande der Fehlergrenze; sie könnte auf dem stärkeren +I-Effekt der Methylgruppe beruhen. Der Wert des Tris(o-phenylendioxy)silicats ist zu ungenau für eine Diskussion dieser geringen Effekte. Eine etwas deutlichere Zunahme der

O-1s-Bindungsenergie gegenüber Bis(o-phenylendioxy)-methylsilicat (0,4 eV) wird im Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid beobachtet, der auf den - gegenüber den anionischen Chelatkomplexen - verstärkten partiellen Oxoniumcharakter hinweist.

Die Meßergebnisse lassen sich zusammenfassen und in qualitativer Form interpretieren:

1. Die Bindungsenergien innerer Orbitale des Siliciums können mit der "effektiven Ladung" q korreliert werden. Der Zusammenhang zwischen q und der Bindungsenergie des Si-2p-Elektrons ist näherungsweise linear.

2. Die effektive (positive) Ladung q ist in den untersuchten anionischen Chelatkomplexen kleiner als dies auf Grund des Ionenbindungsanteils "standardisierter" Si-O-Einfachbindungen zu erwarten ist. Dies kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden:

   a) Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Sauerstoffmit unbesetzten Si-3d-Orbitalen. Dieser Effekt ist bei zahlreichen Verbindungen des Siliciums bekannt; er wird im Rahmen dieser Interpretation beispielsweise beim Kieselsäurediglycolester (vgl. Abb. 9.5) durch das ESCA-Spektrum bestätigt.

   b) Geringere Ionenbindungsanteile der Si-O-Einfachbindungen in Verbindungen des Si(6) und des Si(5) gegenüber jenen des Si(4). Dieser Sachverhalt läßt sich auch durch die Abnahme der entgegengerichteten induktiven Effekte des Siliciums und des Sauerstoffs beschreiben. Diese nehmen mit steigender Entfernung der sich beeinflussenden Zentren

ab. Die Si-O-Bindungsabstände zwischen 1,7 und 1,8 Å im Bis(o-phenylendioxy)phenylsilicat und im Tris(o-phenylendioxy)silicat[7] sind länger als in neutralen, tetraedrischen Siliciumverbindungen (um 1,64 Å)[8].

Im Rahmen dieser Interpretation, die wesentliche Einflüsse von d-Zuständen vernachlässigt, kann auf Grund der vorliegenden Meßergebnisse nicht entschieden werden, ob der Effekt a) oder b) dominiert.

3. Eine steigende Bindungsenergie des O-1s-Elektrons läßt zunehmenden Oxoniumcharakter der Sauerstoffatome erkennen und bedeutet steigende positive Ladung q des Siliciums, vorallem bei den Tris(acetylacetonato)- und Tris(2-oxypyridin-N-oxy)komplexen. Ob die Zunahme der positiven Ladung des Siliciums in diesen Verbindungen hauptsächlich durch den verstärkten -I-Effekt des Sauerstoffs oder durch die nunmehr geringeren Donatoreigenschaften seines freien Elektronenpaares hervorgerufen wird, kann im Rahmen dieser Näherung nicht entschieden werden.

Da die Bindungsenergien innerer Orbitale von Elementen der höheren Perioden wesentlich davon abhängen, ob d-Zustände an Bindungen beteiligt sind oder nicht, ist eine sinnvolle quantitative Interpretation der energetischen Effekte von der Erfassung von d-Zuständen abhängig. Einflüsse dieser Art könnten im Rahmen der "Self Consistent Field"- (SCF-) Näherungen, die jedoch einen größeren Rechenaufwand erfordern, behandelt werden[9].

10. Charge-Transfer-Absorptionsspektren und Ionisierungsenergien

10.1. Ausgangspunkt

Zur Diskussion von Energiezuständen der o-Arylendioxyverbindungen des Kohlenstoffs und des Siliciums der Koordinationszahlen 4, 5 und 6 sollten die UV-Spektren, Ionisierungsenergien und CT-Absorptionsspektren ihrer Tetracyanoäthylen- (TCNE-) Komplexe herangezogen werden.

Die Interpretation der UV-Spektren ist allerdings problematisch. Die für Substituenteneffekte besonders empfindliche ^1L_a-Bande des Benzol-π-Systems besitzt einen molaren Extinktionskoeffizienten ε in der Größenordnung von 10^4 - 10^5; die molare Extinktion der ^1B_a- und ^1B_b-Bande ist noch größer. Zur Aufnahme von UV-Spektren sind daher sehr verdünnte Lösungen (etwa 10^{-4} - 10^{-5} mol/l) erforderlich. Auch bei sehr sorgfältiger Trocknung des verwendeten Lösungsmittels ist unter diesen Bedingungen bei der großen Hydrolyseempfindlichkeit der komplexen Organokieselsäuren in erheblichem Umfang hydrolytische Zersetzung zu erwarten; ein Restwassergehalt des Lösungsmittels von 2 ppm könnte ausreichen, um in einer 10^{-4} molaren Lösung mit dem gelösten Stoff quantitativ im Molverhältnis 1 : 1 zu reagieren. Aus diesem Grund wird auf die Interpretation der UV-Spektren verzichtet.

Die Bestimmung von Ionisierungsenergien auf massenspektroskopischem Wege mußte sich auf die flüchtigen Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen beschränken. Bis(o-phenylendioxy)organokieselsäuren und Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure zersetzen sich thermisch leicht, so daß ihre Ionisierungsenergien bisher nicht gemessen

werden konnten. Den Schwerpunkt der spektroskopischen Methoden bildete deshalb die Untersuchung der Tetracyanoäthylen-Komplexe. Die CT-Absorptionsspektren derselben konnten in allen Fällen ohne Anzeichen von Zersetzung aufgenommen werden. Zur Deutung wurden mit der HMO-Methode mehrere Bindungsmodelle berechnet.

10.2. Prinzip der CT-Spektroskopie

Elektronendonator-Akzeptor- (EDA-) Komplexe sind durch eine oder mehrere charakteristische Banden gekennzeichnet, die von der Eigenabsorption der Komponenten verschieden sind. Sehr häufig liegt die CT-Bande im sichtbaren Bereich des Spektrums, und die damit verbundene charakteristische Farbe kann als Nachweis der Molekülverbindung dienen.

Die langwellige Absorption von Molekül-Komplexen aromatischer Systeme mit π-Akzeptoren wie Polynitro- und Polycyanoaromaten, Chloranil und Tetracyanoäthylen (TCNE) ist einem Elektronenübergang von einem Donator D zu dem Akzeptor A zuzuordnen, der zum Radikalionenpaar D^+-A^- führt[10]. Die Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor läßt sich nach R.S. MULLIKEN[11,12] im Rahmen einer Valence-Bond- (VB-) Näherung anschaulich beschreiben.

Für die Eigenfunktion des Grundzustandes ψ_N eines CT-Komplexes gilt:

$$\psi_N(DA) = a\psi_0(DA) + b\psi_1(D^+A^-) + \ldots\ldots \qquad (10.1.)$$

und für den angeregten Zustand:

$$\psi_E(DA) = a^*\psi_1(D^+A^-) - b^*\psi_0(DA) \quad \text{(10.2.)}$$

mit $a \cong a^*$ und $b \cong b^*$

Nachstehendes Energie-Niveau-Schema zeigt qualitativ die wesentlichen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Donator und Akzeptor im Grundzustand "N" und im angeregten Zustand "E".

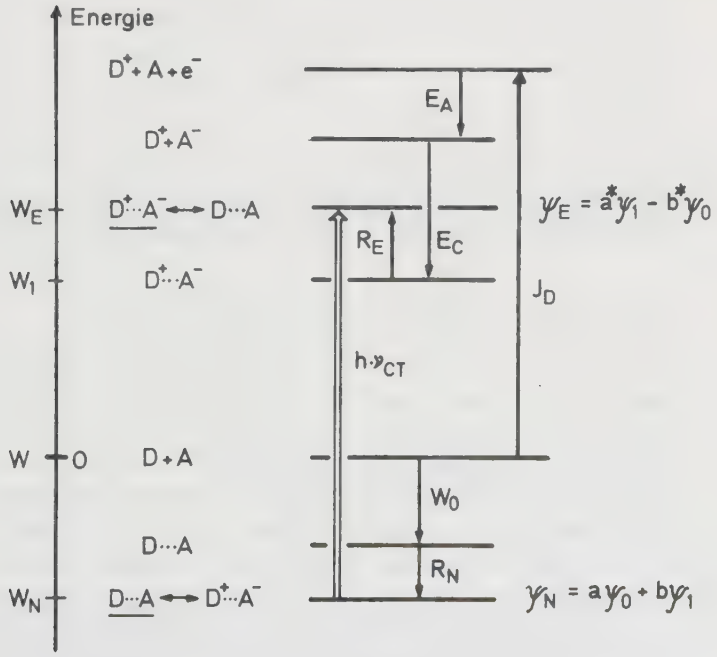


Abb. 10.1

W_0 = van der Waals Energie W_N = Energie im Grundzustand

R_N = Resonanzenergie im Grundzustand

I_D = Ionisierungsenergie des Donators
E_A = Elektronenaffinität des Akzeptors
W_1 = Energie des Ionenpaares D^+-A^-
R_E = Resonanzenergie im angeregten Zustand
E_C = Coulomb-Energie
W_E = Energie des angeregten Zustandes

(Die numerischen Werte von W_o und R_N haben negatives Vorzeichen).

Damit ergibt sich für die Energie der CT-Anregung:

$$h \cdot \nu_{CT} = W_E - W_N = (I_D - E_A + E_C + R_E) - (W_o + R_N)$$
$$= I_D - E_A + (E_C - W_o) + (R_E - R_N) \qquad (10.3.)$$

Aus einer Störungsrechnung 2. Ordnung erhält man für den zweiten Klammerausdruck in Gleichung (10.3.):[10]

$$R_E - R_N = \frac{C_2}{I_D - (E_A - E_C + W_o)}$$

wobei C_2 eine Funktion der intermolekularen Resonanzenergie darstellt. Mit $C_1 = E_A - E_C + W_o$ kann die Gleichung (10.4.) umgeschrieben werden:

$$h \cdot \nu_{CT} = I_D - C_1 + \frac{C_2}{I_D - C_1} \qquad (10.5.)$$

Da die Komplexbindungsenergie des Grundzustandes ($W_N = W_o + R_N$) ungefähr 10 - 20mal kleiner ist als die des CT-Zustandes (W_E), machen sich individuelle Schwankungen in W_o (W_o $E_A - E_C$) in C_1 nur wenig bemerkbar. Die Bindungsenergie des CT-Zustandes W_E wird wesentlich durch die COULOMB-Anziehung E_C der Radikalionen bestimmt.

Unterschiede von 0,01 Å des Abstandes A-D ergeben bei einem Gleichgewichtsabstand von 3,2 Å bereits Differenzen der Bandenmaxima[10] von 100 cm^{-1}. Wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Gleichung (10.5.) für vergleichende Untersuchungen von Energiezuständen verschiedener Donatoren ist daher ein für alle Donatoren übereinstimmender Gleichgewichtsabstand. Das umfangreiche Material über TCNE-Komplexe von Aromaten spricht für die weitgehende Konstanz von C_1 und C_2. Im Falle hoher Ionisierungsenergien kann der Bruch in Gleichung (10.5.) vernachlässigt werden und man erhält die einfache Beziehung:

$$h \cdot \nu_{CT} = I_D - C_1 \qquad (10.6.)$$

Im Rahmen einer MO-Näherung kann die CT-Bande als elektronischer Übergang aus einem besetzten Orbital des Donators in ein leeres Molekülorbital des Akzeptors behandelt werden.

Um Aussagen über die relativen Energien der obersten besetzten Molekülorbitale zu gewinnen, sind zusätzliche Voraussetzungen zu erfüllen:

1. Charge-Transfer-Übergänge lassen sich nur dann eindeutig zuorden, wenn die Anregung aus verschiedenen Molekülorbitalen des Donators in das gleiche Akzeptor-MO erfolgt. Aus diesem Grund soll die Energiedifferenz zwischen dem ersten und dem zweiten leeren Molekülorbital des Akzeptors möglichst groß sein. Diese Bedingung wird von Tetracyanoäthylen erfüllt; sowohl Benzol als auch Mesitylen mit symmetriebedingter Entartung der obersten besetzten Molekülorbitale zeigen in ihren TCNE-Komplexen nur eine einzige CT-Bande; CT-Anregung in höhere Akzeptororbitale wird

bis zur Eigenabsorption der Komponenten nicht beobachtet[13]. Ein weiterer Vorteil des Akzeptors TCNE besteht in seiner großen Elektronenaffinität, die bedingt, daß die CT-Absorptionsbanden wesentlich längerwellig liegen als die Eigenabsorption der Komponenten.

2. CT-Banden sind ziemlich breit und unstrukturiert. Ihre Halbwertsbreiten $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ betragen in der Regel 5000 - 6000 cm^{-1}. Das Extinktionsmaximum kann nicht ohne weiteres mit der CT-Anregungsenergie gleichgesetzt werden. Die Bandenmaxima sind aber dann vergleichbar, wenn entsprechend dem FRANCK-CONDON-Prinzip die relative Lage und die Steigung der Potentialkurven von Grund- und CT-Zustand in den Komplexen übereinstimmen.

Aus diesen Gründen lassen sich nur ähnliche Donatoren mit hohen Ionisierungsenergien vergleichen. Diese Voraussetzungen sind bei den untersuchten o-Phenylendioxy-Verbindungen erfüllt.

10.3. Aufnahme und Auswertung der Spektren

Zur Aufnahme der CT-Spektren wurden stets frisch bereitete Lösungen von TCNE und des Elektronendonators in Dichlormethan (MERCK, UVASOL, getrocknet über Molekularsieb 4 Å, MERCK) verwendet. 2-Hydroxypyridin-N-oxid und Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid wurden in Tetrachloräthan vermessen, da letzteres in Dichlormethan nicht ausreichend löslich war. Frisch destilliertes Tetrachloräthan (MERCK, LAB-Qualität) wurde durch Filtration über eine Säule mit basischem Aluminiumoxid (MERCK,

Aktivitätsstufe I) in optisch reiner Qualität erhalten und anschließend ebenfalls über Molekularsieb (MERCK, 4 Å) getrocknet. Zur Aufnahme der Spektren diente ein CARY N 14 bzw. ein ZEISS RPQ 20/AC Spektrometer.

Eine Änderung in den Konzentrationen der Komplexpartner war ohne Einfluß auf die Lage der Bandenmaxima. Weder TCNE noch die Donatorverbindungen zeigten bei $\tilde{\nu} <$ 27000 cm^{-1} Eigenabsorption, so daß die Bandenmaxima der Verbindungen in Tabelle III in keinem Fall von der Absorption der freien Komponenten überlagert waren.

Wegen der charakteristischen, breiten Bandenformen waren häufig Bandenanalysen notwendig. CT-Banden sind nicht symmetrisch, die Symmetrie ungestörter Banden läßt sich in befriedigender Weise nach G. BRIEGLEB und J. CZEKALLA[14] durch die Beziehung (10.7.) erfassen.

$$\frac{\tilde{\nu}_l - \tilde{\nu}_k}{2(\tilde{\nu}_m - \tilde{\nu}_l)} \approx 1{,}2 \qquad (10.7.)$$

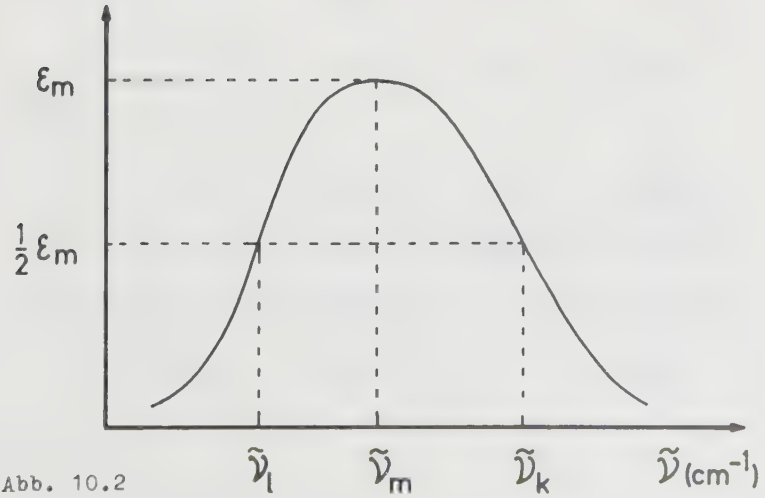


Abb. 10.2

Zur Bandenanalyse[15] wurden die ungestörten Bandenformen des Benzols und des Mesitylens als Standardkurven herangezogen. Der in allen Fällen praktisch ungestörte Anstieg der langwelligen Seite des Spektrums wurde zur Ermittlung von $\varepsilon_{max.}$ der langwelligen Bande herangezogen. Nötigenfalls wurde die Extinktion der Standardkurve so lange variiert, bis der durch Subtraktion der Standardkurve erhaltene Kurvenverlauf ebenfalls befriedigend der Standardkurvenform und somit Gleichung (10.7.) entsprach. Als Beispiel sei das Spektrum des Bis(o-phenylendioxy)methylkieselsäure/TCNE-Komplexes abgebildet.

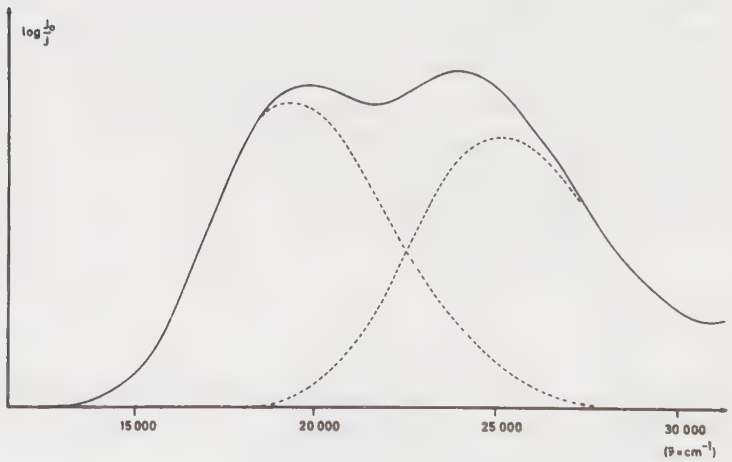
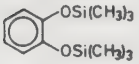
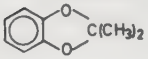
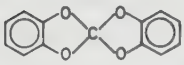
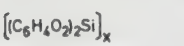
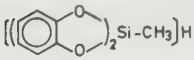
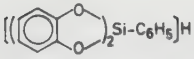
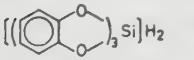
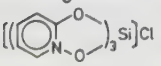


Abb. 10.3
Bandenanalyse der CT-Absorption des Bis(o-phenylendioxy)methylkieselsäure/TCNE-Komplexes.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III

VERBINDUNG	BANDENMAXIMA		
	CT-I (cm^{-1})	CT-II (cm^{-1})	SOLVENS
	26 000	26 000	CH_2Cl_2
	18 500	24 600	CH_2Cl_2
	16 900	23 300	CH_2Cl_2
	18 500	24 200	CH_2Cl_2
	16 400	24 400	CH_2Cl_2
	18 600	24 200	CH_2Cl_2
	21 600	27 600	CH_2Cl_2
	19 000	25 000	CH_2Cl_2
	19 400	24 800	CH_2Cl_2
	20 200	27 000	CH_2Cl_2
	19 300	24 500	CH_2Cl_2
	18 200	24 000	CH_2Cl_2
	21 800		$C_2H_2Cl_4$
	24 500		$C_2H_2Cl_4$

Es zeigt sich, daß bei fast allen untersuchten Verbindungen zwei CT-Banden zu beobachten sind; nur Benzol, 2-Hydroxypyridin-N-oxyd und Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid besitzen eine CT-Bande.

Im ungestörten Benzol sind die obersten besetzten E_{1g}-Molekülorbitale ψ_s und ψ_{as} entartet. Durch eine 1,2-Substitution des Benzols ist in der Regel die Entartung der E_{1g}-Orbitale aufgehoben. In Übereinstimmung mit der Theorie werden bei ausreichend großer Aufspaltung der Energieniveaus zwei CT-Banden beobachtet.

Im 2-Hydroxypyridin-N-oxid und im Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid sollten die Energieunterschiede zwischen den beiden obersten besetzten Molekülorbitalen bereits so groß sein, daß die CT-Bande II von der Eigenabsorption der Komponenten verdeckt wird.

Beide CT-Bandenmaxima der Siliciumverbindungen liegen kurzwelliger als die der vergleichbaren Kohlenstoffverbindungen. Dies entspricht einer energetischen Absenkung beider Niveaus. Aus dem Vergleich der Meßergebnisse ergibt sich weiter, daß die CT-Bande I auf Substituenteneffekte stärker anspricht als die CT-Bande II.

In einer vereinfachten Störungsbetrachtung könnten diese Bandenverschiebungen qualitativ erklärt werden[13]. Eine Diskussion von Energiezuständen durch Störungsrechnung I. und II. Ordnung müßte aber von bereits berechneten, tabellierten isokonjugierten Systemen ausgehen; dadurch würde die Wahl geeigneter Modelle von Anfang an beschränkt. Um trotzdem weitergehende Aussagen über Energiezustände und Bindungsverhältnisse in den o-Ary-

lendioxyverbindungen mit verschiedenen Koordinationszahlen des Siliciums auf der Grundlage ihrer CT-Bandenmaxima zu erhalten, erschien die ausführliche Berechnung verschiedener Modelle nach der HMO-Methode wünschenswert. Neben der Deutung der CT-Spektren wird daher gleichzeitig die Anwendbarkeit des HMO-Verfahrens auf diese Verbindungsklasse geprüft.

11. Diskussion der CT-Bandenmaxima anhand berechneter HMO-Modelle

11.1. Ausgangspunkt

Im Rahmen eines MO-Näherungsverfahrens kann die CT-Absorption als elektronischer Übergang aus einem besetzten Molekülorbital des Donators in ein leeres Orbital des Akzeptors behandelt werden. In einem aromatischen -System ergibt sich die Energie des obersten besetzten Molekülorbitals bei Anwendung des HÜCKELSCHEN Verfahrens[16] zu:

$$\varepsilon_i = \alpha + x_J \beta \qquad (11.1.)$$

wobei α das COULOMB-Integral, β das Resonanzintegral und x_J der HÜCKEL-Eigenwertkoeffizient für dieses Orbital darstellt. Für Komplexe mit dem jeweils gleichen Akzeptor ergibt sich für die Energie der CT-Anregung:

$$h \cdot \nu_{CT} = \varepsilon_I - \varepsilon_J + P$$

$$\varepsilon_I - \alpha - x_J \beta + P \qquad (11.2.)$$

wobei ε_I die Energie des niedrigsten unbesetzten Orbitals des Akzeptors und P ein Energieterm ist, der die Störung der entsprechenden Energieniveaus von Donator und Akzeptor im Komplex berücksichtigt. Die Beziehungen zwischen den Gleichungen (11.2.) und (10.3.) sind offensichtlich. P entspricht dem Ausdruck $(E_C - W_o) + (R_E - R_N)$ und $\varepsilon_I - \varepsilon_J$ der Differenz aus der Ionisierungsenergie I_D und der Elektronenaffinität E_A.

11.2. Spezielle Gesichtspunkte bei Modellen, die Si-O-Bindungen enthalten

Doppelbindungsanteile der C-O-Bindung in Aryläthern sind bekannt und können auf Grund der gegenüber Alkyläthern verkürzten Bindungsabstände geschätzt werden[17,18]. Es stellt sich allerdings die Frage, welche Orbitale des Sauerstoffatoms für bindende Wechselwirkung mit den unbesetzten Si-3d-Orbitalen geeignet sind. Im Falle einer sp-Hybridisierung des Sauerstoffs sind zwei zueinander orthogonale p-Funktionen vorhanden, die - in erster Näherung von einander unabhängig - bindende Wechselwirkung mit π-Akzeptoren oder Mehrzentren-π-Systemen aufnehmen können, sofern dies aus sterischen Gründen und bei den Orbitalsymmetrien möglich ist.

Die sp-Hybridisierung fordert einen Valenzwinkel am Sauerstoff, der von 180° nicht wesentlich abweicht. Im Hexachlordisiloxan $Cl_3Si\text{-}O\text{-}SiCl_3$ beträgt der Si-O-Si Winkel etwa 175°, während Alkylsiloxane einen entsprechenden Bindungswikel von etwa 130° aufweisen, wenn eine weitgehend spannungsfreie Molekülstruktur verwirklicht ist[19]. Es scheint, daß eine sp-Hybridisierung des Sauerstoffs nur dann möglich ist, wenn beide Substituenten starke π-Akzeptoren sind. Im Hexachlordisiloxan sollte wegen der stark polaren Si-Cl-Bindungen die effektive Kernladung des Siliciums zunehmen und zu einer Orbitalkontraktion führen, die eine Steigerung der Akzeptoreigenschaften der unbesetzten Si-3d-Orbitale bewirkt[20]. Leider sind keine Röntgenstrukturuntersuchungen an Diaryläthern oder Silylaryläthern bekannt, die es erlauben, Valenzwinkel am Sauerstoff und Bindungsabstände in diesem Zusammenhang zu diskutieren. Es soll aber hier davon ausgegangen werden, daß sp-Hybridisie-

rung am Sauerstoff einen Sonderfall darstellt und daß in den hier untersuchten o-Arylendioxyverbindungen in erster Näherung eine sp^2-Hybridisierung vorliegt. $\tilde{\pi}$-Wechselwirkung des Sauerstoffs wird deshalb nur zwischen dem freien p-Elektronenpaar mit dem aromatischen $\tilde{\pi}$-System und unbesetzten 3d-Orbitalen des Siliciums von geeigneter Symmetrie zugelassen.

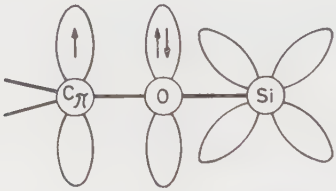


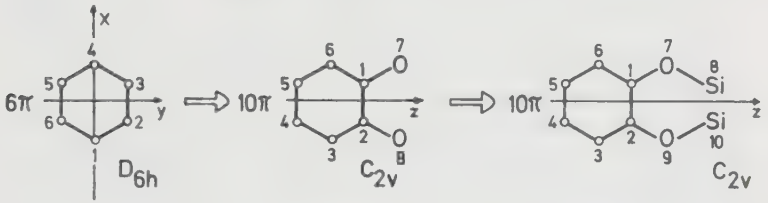
Abb. 11.1
Auf Grund der HMO-Konventionen in der ZDO- ("Zero Differential Overlap") Näherung wird das Überlappungsintegral S = 0 gesetzt. Dieser Tatsache wird auch in den Abbildungen Rechnung getragen.

Diese Voraussetzungen sollten insbesondere bei den cyclischen Verbindungen zutreffen, die den 1,3-Dioxol- oder 1,3,2-Dioxasilolring enthalten, die kleinere Valenzwinkel am Sauerstoff als die Siloxane (mit etwa 130°) aufweisen müssen.

11.3. HMO-Modelle für o-Phenylendioxy-Verbindungen des Kohlenstoffs und des Siliciums der Koordinationszahl 4

Zur Berechnung der HMO-Eigenwerte, von denen in diesem Zusammenhang nur die beiden obersten besetzten Niveaus interessieren, soll das Benzolsystem um die "wechselwirkenden" Zentren schrittweise erweitert werden; auf diese Weise lassen sich die verschiedenen Einflüsse des Sauerstoffs und des Siliciums auf die HMO-Eigenwerte sowie Bindungs- und Ladungsordnungen in übersichtlicher Weise verfolgen. Die Rechnungen wurden mit einem Standard-HMO-Programm durchgeführt.

Die Erweiterung des Benzolsystems um zwei Sauerstoffatome in 1- und 2-Stellung führt zum 10π-Elektronen-Modell I, das zur Berechnung von Energie-Eigenwerten der Brenzcatechindialkyläther dienen soll.



Für die o-Phenylendioxysilane muß das Modellsystem I wegen der π-Bindungsanteile der Si-O-Bindung um zwei Zentren erweitert werden.

Das weitere Vorgehen soll am Beispiel des Modellsystems II kurz erläutert werden. Der HMO-Ansatz erfolgte so,

daß für ein Heteroatom X das COULOMB-Integral $\alpha_X = \alpha + h_X$ und für eine Heteroatombindung X-Y das Resonanzintegral $\beta_{XY} = k_{XY}\beta$ in die HÜCKEL-Matrix (d.h. die zur HÜCKEL-Determinante gehörige "Inzidenzmatrix", welche die Verknüpfung der einzelnen Zentren wiedergibt) eingesetzt wurde. Die HÜCKEL-Matrix für das Modellsystem II mit den Parametern $h_O = 1{,}6$; $h_{Si} = -1{,}5$; $k_{C-O} = 0{,}8$ und $k_{Si-O} = 0{,}9$ wurde dann:

HUECKEL-MO-RECHNUNG

7,9-DIMETHYL-8,10-DISILA-9-DIVINYLBENZOL

MATRIX 10 ZENTREN 10 BINDUNGEN

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,0							
2	1,000000	0,0						
3	0,0	1,000000	0,0					
4	0,0	0,0	1,000000	0,0				
5	0,0	0,0	0,0	1,000000	0,0			
6	1,000000	0,0	0,0	0,0	1,000000	0,0		
7	0,800000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,600000	
8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,900000	-1,500000
9	0,0	0,800000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

	9	10
9	1,600000	
10	0,900000	-1,500000

1 SYMMETRIEELEMENTE

2 1 6 5 4 3 9 10 7 8

BESETZUNG

2, 2, 2, 2, 2, 0, 0, 0, 0, 0,

Die Rechnung ergab für die Eigenwerte $\varepsilon_J = \alpha + x_J\beta$ der obersten bindenden Moleküleigenfunktionen ε_4 und ε_5:

Modell I: $\varepsilon_4 = \alpha + 0{,}8883\beta$ $\varepsilon_5 = \alpha + 0{,}6432\beta$

Modell II: $\varepsilon_4 = \alpha + 0{,}9154\beta$ $\varepsilon_5 = \alpha + 0{,}7195\beta$

Die berechneten Ladungs- und Bindungsordnungen sind in Abb. 11.2 wiedergegeben.

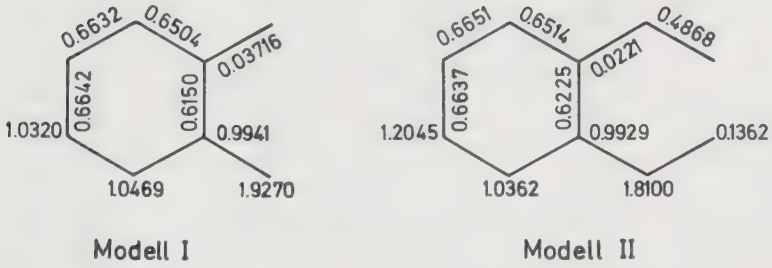


Abb. 11.2

Berechnete Ladungs- und Bindungsordnungen für die Modelle I und II. Ladungsordnungen sind an den entsprechenden Zentren, Bindungsordnungen über den Bindungen eingetragen.

Die Energie-Eigenwerte der Modelle I und II sind in Abb. 11.3 dargestellt. Zur Charakterisierung wurden nur die Eigenwertkoeffizienten x_J der negativen Energiegröße β genommen. Die Werte lassen sich nach Gleichung (11.2.) den beobachteten CT-Banden zuordnen. Beim Übergang von Modell I zu Modell II steigt die Energie der CT-Anregung entsprechend einer hypsochromen Verschiebung beider Banden. Zum quantitativen Vergleich wurden in der Abb. 11.4 die beobachteten CT-Bandenmaxima mit den berechneten HÜCKEL-Eigenwertkoeffizienten, die wie bereits erwähnt, ein Maß für die Energie der HÜCKEL-Molekülorbitale darstellen, korreliert; es ergibt sich ein überraschend guter linearer Zusammenhang für die Mehrzahl der tetrakovalenten Siliciumverbindungen und der Kohlenstoffverbindungen.

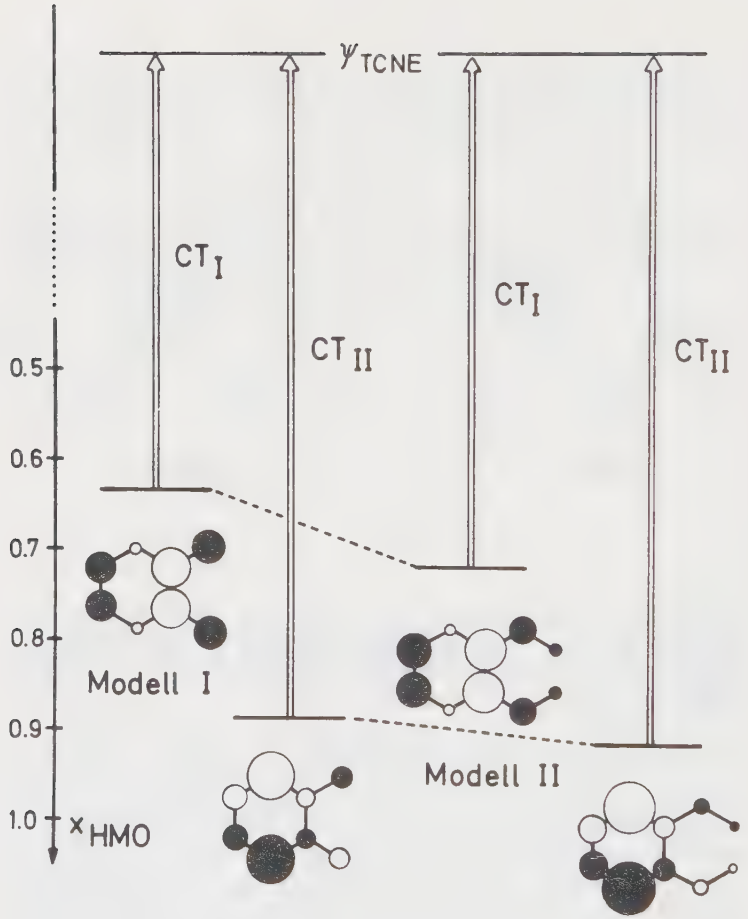


Abb. 11.3

Die Vorzeichen der HÜCKEL-Koeffizienten für das J-te Molekülorbital am Zentrum μ sind durch schwarze bzw. weiße Kreisflächen unterschieden. Die Radien der einzelnen Kreise entsprechen den Beträgen der HÜCKEL-Koeffizienten, die Kreisflächen sind $c_{J\mu}^{2}$ proportional und sind infolgedessen ein Maß für die Elektronendichte im Orbital $\psi_{J\mu}$.

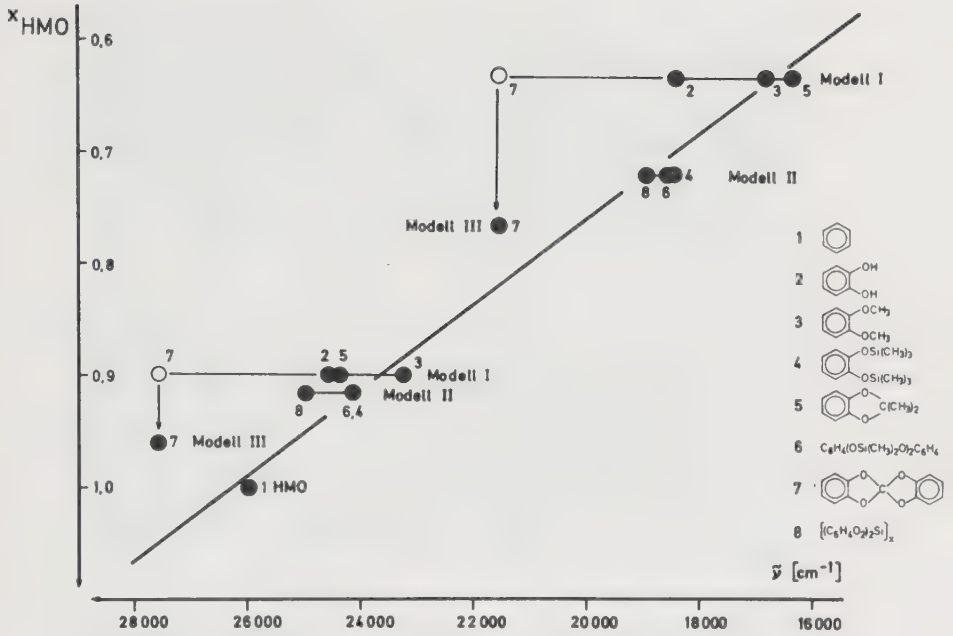
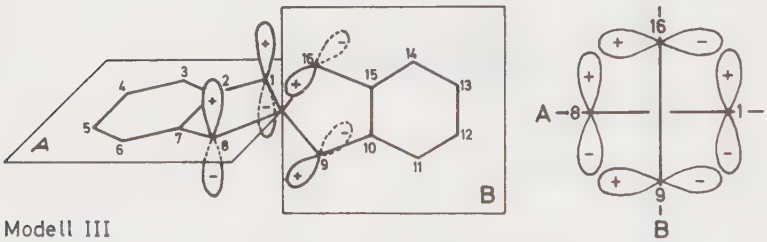


Abb. 11.4

Eine charakteristische Abweichung von der Regressionsgeraden zeigen die nach Modell I korrelierten Werte für Spirobis-1,3,2-benzodioxol. Die sehr gute Korrelation von 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxol und 1,2-Dimethoxybenzol läßt darauf schließen, daß Ringspannung als wesentlicher Grund für das "Versagen" von Modell I nicht in Frage kommt. Im spirocyclischen Orthokohlensäureester des Brenzcatechins muß deshalb eine zusätzliche Beeinflussung von Energiezuständen erfolgen, die im 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxol nicht stattfinden kann.

Eine mögliche Erklärung für die auffälligen hypsochromen Verschiebungen ergibt sich, wenn man berücksichtigt, daß zwei zueinander senkrechte π-Systeme, die durch ein tetraedrisches Zentrum verknüpft sind, in Spirokonjugation[21] treten können. Wie aus Abb. 11.5 hervorgeht, ist konjugative Wechselwirkung zwischen den Zentren 1-9, 1-16, 8-9 und 8-16 möglich.



Modell III

Abb. 11.5

Im Rahmen einer HMO-Rechnung lassen sich diese Wechselwirkungen ohne Schwierigkeiten berücksichtigen, da der HÜCKEL-Operator H durch die Inzidenzmatrix, welche die Verknüpfung der einzelnen Zentren wiedergibt, definiert ist.

Der Übersichtlichkeit wegen sollen zunächst nur die Matrixelemente des HÜCKEL-Operators betrachtet werden, welche die spirokonjugativen Wechselwirkungen des Systems repräsentieren. Diesen Matrixelementen läßt sich ein Operator H_{spiro} zuordnen, der im HÜCKEL-Operator des Gesamtsystems definitionsgemäß enthalten ist. Wie aus Abb. 11.5 hervorgeht, gilt:

$$H_{spiro} = H_{1-9} - H_{1-16} - H_{8-9} + H_{8-16}$$

Die Matrixelemente $H_{\mu\nu}$ des Spiro-Operators über die Atomorbitale $\langle \varphi_\mu | H_{\mu\nu} | \varphi_\nu \rangle = \beta'$ sind nur dann von Null verschieden, wenn $\mu = 1$ oder 8 und $\nu = 9$ oder 16. Die Größe β' hängt ab von der Annäherung der zueinander senkrechten π-Systeme. Werden zwei Kohlenstoff-π-Systeme über ein tetraedrisches Zentrum spiroid verknüpft, beträgt β' ungefähr $0{,}2\beta$ [22]. Die drastische Aufweitung der endocyclischen O-C-O-Winkel, wie sie sich aus C-O-Abständen in 1,3-Dioxolanen[23] anhand von Molekülmodellen ergibt, führt zu einer verstärkten Annäherung der π-Systeme und damit zu einer erhöhten spirokonjugativen Wechselwirkung, so daß es gerechtfertigt erscheint, die Rechnung mit $\beta' = 0{,}35\beta$ durchzuführen. Mit den Parametern $h_O = 1{,}6$ und $k_{C-O} = 0{,}6$ wird die Übereinstimmung der HMO-Eigenwerte mit den experimentellen Größen wesentlich verbessert (Modell III).

Die Rechnug ergibt für das Modell III folgende HMO-Eigenwertkoeffizienten zwischen 0 und 1,2:

$x_{10} = 0{,}7663$ $\quad x_9 = 0{,}7663$ $\quad x_8 = 0{,}7763$

$x_7 = 0{,}9592$

Der geringe Unterschied in den Koeffizienten x_9, x_{10} und x_8 sollte kaum zu einer merklichen Verbreiterung der CT-Bande I führen.

11.4. Bindungsmodelle für oktaedrische Koordination des Siliciums durch die zweizähnigen Chelatliganden

Die gute Korrelierbarkeit der HMO-Eigenwertkoeffizienten von Modell II mit den CT-Anregungsenergien der komplexen Kieselsäuren, die penta- und hexakovalentes Silicium enthalten (Abb. 11.8) könnte rein zufällig sein, wenn spezielle Effekte, die von der Zahl und der sterischen Anordnung der Liganden abhängen, insgesamt eine ähnliche Beeinflussung der Energiezustände des π-Systems hervorrufen. Diese Vermutung liegt nahe, weil die Si-O-Abstände im Tris(o-phenylendioxy)silicat- und im Bis-(o-phenylendioxy)methylsilicat-Anion mit 1,765 - 1,813 Å und mit 1,700 - 1,794 Å größer sind als in Verbindungen mit tetraedrischer Koordination des Siliciums zwischen 1,61 und 1,67 Å [7,8].

Für den Fall oktaedrischer Anordnung der drei zweizähnigen Chelatliganden (D_3-Symmetrie des Anions) ist π-Bindung durch Wechselwirkung der leeren $3d_{xy}$-, $3d_{xz}$- und $3d_{yz}$-Orbitale des Siliciums mit den p-Orbitalen des Sauerstoffs zu erwarten. Nur Wechselwirkung von p-Orbitalen der Sauerstoffe, die zum zugehörigen π-System nicht orthogonal sind, kann zu einer Beeinflussung der CT-Bandenmaxima im Sinne des Modells II führen. Das Modell der Linearkombination dieser sechs freien p-Elektronenpaare mit den leeren $3d(t_{2g})$-Orbitalen des Zentralatoms ist in Abb. 11.6 wiedergegeben. Danach ist π-Bindung von zwei Sauerstoffatomen eines Brenzcatechin-Liganden nur mit zwei zueinander orthogonalen $3d(t_{2g})$-Orbitalen möglich. So ist beispielsweise das p-Orbital des Sauerstoffs (4) nur mit dem d_{xz}-Orbital, das p-Orbital des Sauerstoffs (5) nur mit dem d_{yz}-Orbital zu kombinieren.

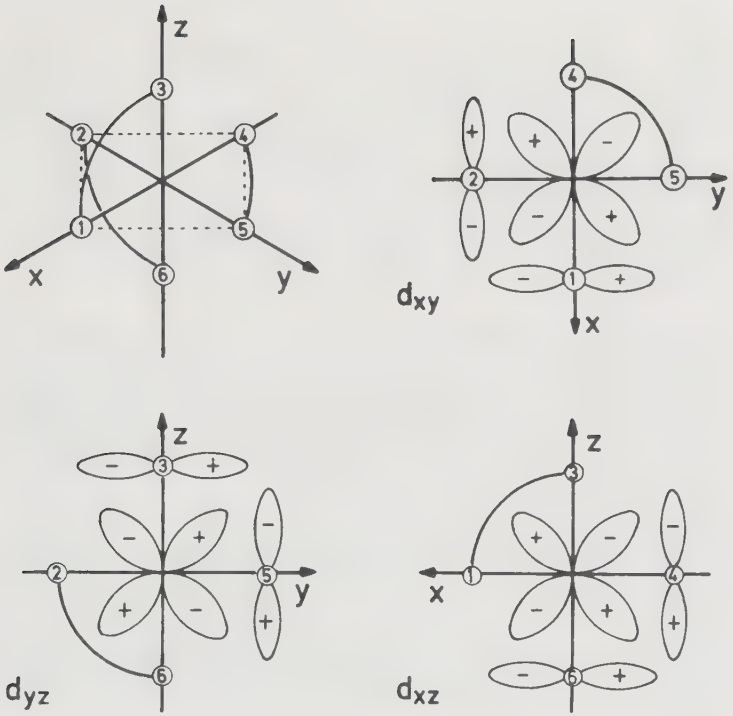


Abb. 11.6

Wechselwirkung der 3d(t_{2g})-Orbitale des Siliciums mit den freien Elektronenpaaren der Liganden-Sauerstoffatome. Die zweizähnigen Chelatliganden sind der Übersichtlichkeit wegen durch Kreisbögen dargestellt und nur zum Teil wiedergegeben.

Aus dem Symmetrieverhalten der Atomorbitale bei oktaedrischer Anordnung der Chelatliganden folgt das Auftreten einer Knotenebene zwischen dem Sauerstoff (5)

und dem Zentralatom. Die Position hängt jedoch von der Wahl des Koordinatensystems ab. Durch Koordinatentransformation läßt sich die Knotenebene an allen Si-O-Bindungen des Oktaeders erzeugen. Die oktaedrische Anordnung der Chelatliganden bietet offenbar keine allzu günstigen Voraussetzungen für die Ausbildung von π-Bindungen mit den p-Orbitalen der Sauerstoffatome.

In diesem Zusammenhang erscheint die Frage wesentlich, ob bei oktaedrischer Koordination des Siliciums konjugative Wechselwirkung zwischen den drei 10-π-Systemen der Chelatliganden möglich ist. Stellt das zentrale Silicium keine Konjugationssperre dar, könnte das Bindungssystem des oktaedrischen Komplexes im Rahmen der HMO-Näherung - mit geeigneten Parametern - wie ein planares, nicht alternierendes 30π-System (Modell IV) behandelt werden. Wie schon im Modell II würden d-Orbitale wie p-Orbitale behandelt; ihrem unterschiedlichen Verhalten bezüglich zweizähliger Symmetrieoperationen könnte durch entsprechende Vorzeichenwahl der Matrixelemente Rechnung getragen werden.

Bei der Anwendung von Modell IV ergibt sich jedoch eine Schwierigkeit: Das Auftreten einer Knotenebene ist nicht zu simulieren, ohne die Äquivalenz der 6 Si-O-Bindungen aufzuheben, anders ausgedrückt: Die $3d(t_{2g})$-Orbitale sind keine Basis für die Symmetrie D_3 dieses π-Systems. Damit entfällt die Möglichkeit, anhand des Modells IV. π-Bindungsordnungen sinnvoll zu interpretieren. Die konjugative Wechselwirkung der drei Ligandensysteme "über Eck" würde durch das planare Modell wiedergegeben. Quantitative Aussagen auf der Grundlage dieses Modells erscheinen aber problematisch.

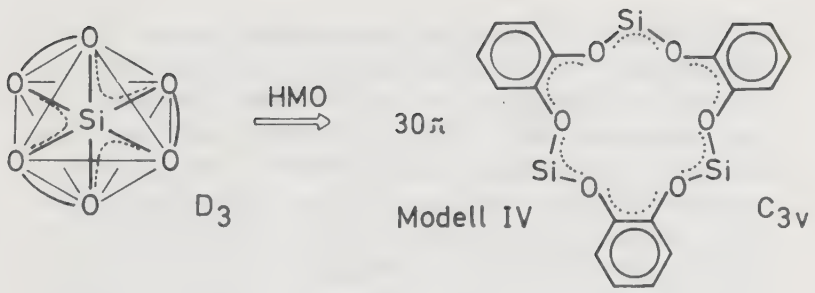


Abb. 11.7

Symmetrie-verbotener Bindungszustand des oktaedrischen komplexen Anions. Die punktierten Linien sollen das erweiterte π-Bindungssystem darstellen; die o-Phenylenreste sind durch Kreisbögen symbolisiert.

Ungeeignet zur Diskussion der Bindungsverhältnisse im oktaedrischen Komplex ist das dem Indenyl-Dianion entsprechende heteroaromatische Modell V, da, wie bereits erwähnt, zwei zueinander orthogonale Si-3d-Orbitale gegenüber den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffe eines Liganden π-Akzeptoren darstellen.

Modell V

Die zur Korrelation der CT-Anregungsenergien von o-Phenylendioxyverbindungen mit tetrakovalentem Silicium verwendeten Parameter der Modellsituation II sind durch spektroskopische Untersuchungen an verschiedenen, auch substituierten Siloxyaromaten (Siloxybenzole, -naphtaline und -biphenyle) ermittelt worden[13] und sind von den Parametern nach A. STREITWIESER[24] nur wenig verschieden.

Die Tatsache, daß sich die CT-Anregungsenergien der TCNE-Komplexe von Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure und von Bis(o-phenylendioxy)methylkieselsäure von denen tetrakovalenter o-Phenylendioxysilane nicht wesentlich unterscheiden, bedeutet nicht, daß jeweils identische Si-O-Bindungsverhältnisse vorliegen. Vorallem der stark negative Parameter $h_{Si} = -1{,}5$, der den +I-Effekt des Siliciums wiedergibt, muß angesichts einer sechsfachen Koordination des Siliciums durch elektronegative Atome wie Sauerstoff in seinem Betrag zu groß erscheinen. Eine Änderung des COULOMB-Integrals in Modell II, ausgedrückt durch einen weniger negativen Parameter h_{Si}, verlangt aber eine gleichzeitige Abnahme des Resonanzintegrals der Si-O-Bindung, wiedergegeben durch den Parameter k_{Si-O}, soll die Abweichung der korrelierten Werte von der Regressionsgeraden nicht zunehmen.

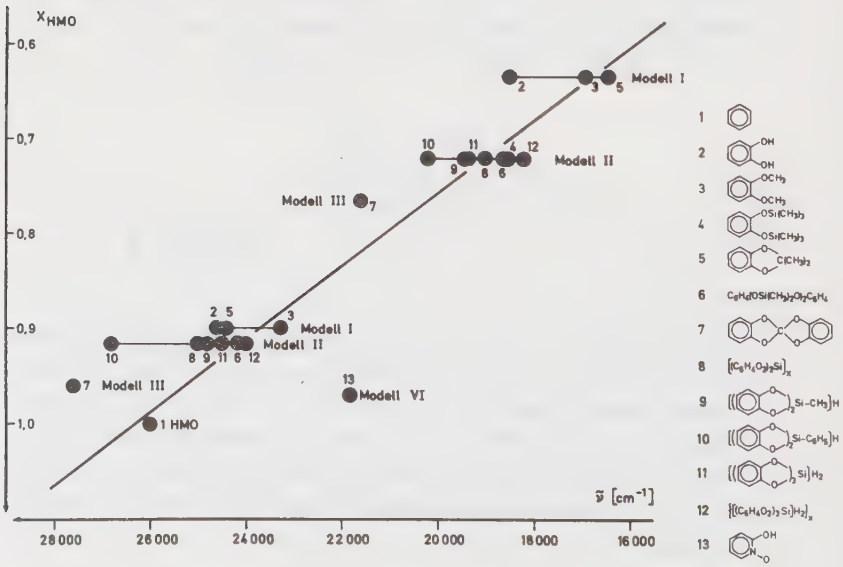


Abb. 11.8

Unter dieser Voraussetzung ergab die quantitative Behandlung, daß die Energie-Eigenwerte des Modells II von einer Änderung des COULOMB-Integrals des Siliciums wesentlich weniger stark beeinflußt werden als durch die Änderung des Resonanzintegrals der Si-O-Bindung. Bei einer Vergrößerung des COULOMB-Integrals für Silicium um 0,3 - 1,0β (h_{Si} = -1,2 bis -0,5) war nur ein um etwa 0,1 - 0,3β kleineres Resonanzintegral für die Si-O-Bindung (k_{Si-O} = 0,8 - 0,6) einzusetzen. Insbesondere zeigte sich, daß sich die π-Bindungsordnung der Si-O-Bindung bei einer solchen Variation der Parameter nur geringfügig ändert. Die Rechnungen lieferten immer π-Bindungsordnungen in der Größenordnung von 0,4 bis 0,5.

Wenn auch die konjugative Wechselwirkung der Liganden-π-Systeme untereinander vom Modell II nicht erfaßt wird, so ist zu bemerken, daß eine solche erst bei größeren π-Bindungsanteilen der Si-O-Bindung ins Gewicht fallen sollte. Da das HMO-Näherungsverfahren eher als semiquantitative Methode anzusehen ist, stellen die berechneten π-Bindungsordnungen nur eine relativ grobe Beschreibung der Bindungsverhältnisse dar; die befriedigende Korrelierbarkeit der HMO-Eigenwertkoeffizienten mit den CT-spektroskopischen Daten bestätigen jedoch die Eignung des Verfahrens zur Diskussion von Energie- und Bindungszuständen. Auch die ESCA-spektroskopischen Untersuchungen stützen das Ergebnis der überraschend hohen Doppelbindungsanteile der Si-O-Bindung in der oktaedrischen Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure.

Die größeren Si-O-Bindungsabstände im Tris(o-phenylendioxy)silicat-Anion und Bis(o-phenylendioxy)phenylsilicat-Anion gegenüber jenen neutraler tetrakovalenter

Siliciumverbindungen schließen Doppelbindungsanteile nicht aus, da über die Radialabhängigkeit der Si-3d-Funktionen zu wenig bekannt ist.

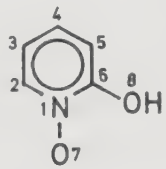
11.5. Problematik von HMO-Modellen für Bis(o-phenylendioxy)-organokieselsäuren und Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid

Die Diskussion der Bindungsverhältnisse im Rahmen der HMO-Näherung stößt bei verzerrt trigonal-bipyramidaler (TBP) Anordnung der Liganden auf größere Schwierigkeiten, da unklar ist, welche d-Orbitale auf Grund ihres Symmetrieverhaltens für π-Wechselwirkung in der Rechnung zu berücksichtigen sind. Die geringe Symmetrie der verzerrten trigonalen Bipyramide und die fehlende Gleichwertigkeit aller Si-O-Bindungen (verschiedene Parameter k_{Si-O}) führen zu einer erheblichen Komplizierung der Modellsituation. Damit erscheint das einfache HMO-Verfahren in seiner Aussagekraft überfordert. Zusätzlich wird die Diskussion des CT-Spektrums der Bis-(o-phenylendioxy)phenylkieselsäure erschwert, weil nicht feststellbar ist, ob sich das Akzeptormolekül TCNE über einen der o-Phenylendioxyreste oder über den Phenylrest anlagert. Die Abweichung von der Regressionsgeraden (Abb. 11.8) läßt vermuten, daß letzteres der Fall ist.

Die Bindungsverhältnisse in der Bis(o-phenylendioxy)-methylkieselsäure sollten daher am ehesten durch das Modell II zu beschreiben sein.

Das CT-Bandenmaximum des 2-Hydroxypyridin-N-oxid/TCNE-Komplexes ist ebenfalls mit berechneten HMO-Eigenwerten korrelierbar. Mit den Parametern $h_N = 2{,}0$; $h_{O(8)} = 2{,}0$;

$h_{O(7)}$ = 1,8 und k_{C-O} = 0,8; k_{N-O} = 0,8 ergibt das HMO-Modell VI in Übereinstimmung mit dem Experiment nur eine beobachtbare CT-Bande.



Modell VI

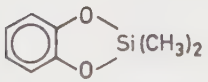
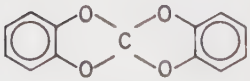
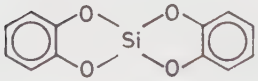
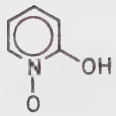
Als Nachteil erweist es sich insbesondere beim Tris-(2-oxypyridin-N-oxy)siliconium-Kation, mit insgesamt 8 Parametern rechnen zu müssen ($h_{O(7)}$, $h_{O(8)}$, h_N, h_{Si}, k_{C-O}, k_{N-O}, $k_{Si-O(7)}$, $k_{Si-O(8)}$). Ohne spektroskopische Eichung der Parameter an einer größeren Zahl von Pyridinderivaten gibt es kaum Kriterien, welche die Wahl eines bestimmten Satzes von Parametern in ausreichender Weise rechtfertigen würden.

Da das Rechenergebnis bei dieser Zahl von Parametern von deren Festlegung weitgehend beeinflußt wird und da nur ein CT-Bandenmaximum zu korrelieren ist, erscheint die Berechnung von HMO-Eigenwerten für das Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconium-Kation im Augenblick wenig sinnvoll. Die kurzwellige Verschiebung des CT-Bandenmaximums gegenüber dem freien 2-Hydroxypyridin-N-oxid um 2700 cm^{-1} läßt sich durch das Auftreten einer positiven Ladung pro Chelatligand erklären, die über dessen π-Bindungssystem delokalisiert werden kann; der -M-Effekt des Siliciums beeinflußt den Energie-Eigenwert des obersten besetzten Molekülorbitals ebenfalls im Sinne einer hypsochromen Verschiebung des CT-Bandenmaximums.

11.6. Ergänzung der CT-spektroskopischen Daten durch einige Ionisierungsenergien

Bis(o-phenylendioxy)silan und 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol sind in Lösung nicht beständig. Die CT-Absorptionsenergien ihrer TCNE-Komplexe sind deshalb nicht zugänglich. Beide Verbindungen sind jedoch in der Gasphase stabil, so daß ihre Ionisierungsenergien auf massenspektroskopischem Wege bestimmt werden können. Die Meßergebnisse sind in Tabelle IV aufgeführt.

Tabelle IV

VERBINDUNG	JONISIERUNGSENERGIE
	7.52 ∓ 0.05eV
	8.08 ∓ 0.05eV
	8.40 ∓ 0.1eV
	8.68 ∓ 0.1eV
	9.98 ∓ 0.05eV

Die Bestimmung der Ionisierungsenergien aller flüchtigen Verbindungen der Tabelle III und ihr Vergleich mit den Maxima der CT-Banden I könnte eine wertvolle Ergänzung und Stützung der CT-spektroskopischen Untersuchungen darstellen. Leider waren nur die wenigen Ionisierungsenergien der in Tabelle IV aufgeführten Verbindungen zu erhalten, so daß angesichts der geringen Zahl von Meßwerten auf eine Korrelation mit HMO-Eigenwertkoeffizienten verzichtet werden muß. Die Meßwerte sind, soweit vergleichbar, in Übereinstimmung mit den CT-spektroskopischen Daten.

Hervorzuheben ist die mit 8,08 eV vergleichsweise große Ionisierungsenergie des Spirobis-1,3,2-benzodioxols; sie ist größer als die von 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol (7,52 eV). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der auffallenden hypsochromen Verschiebung des CT-Bandenmaximums I von Spirobis-1,3,2-benzodioxol im Vergleich zu anderen 1,2-Dialkoxybenzolen, die erst durch das Modell III (Spirokonjugation) verständlicher wird.

Im Rahmen der bisherigen Betrachtungen müßten die Ionisierungsenergien von 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol (7,52 eV) und Bis(o-phenylendioxy)silan (8,40 eV) durch das Modell II näherungsweise zu erfassen sein; bei der letztgenannten Verbindung ebenso wie im spirocyclischen Orthokohlensäureester des Brenzcatechins ergeben die experimentellen Daten aber eine deutliche energetische Absenkung der obersten besetzten Niveaus, wie sie durch das einfache Modell I bzw. II nicht erklärt wird. Um den stabilisierenden Einfluß auf das oberste besetzte Molekülorbital von Bis(o-phenylendioxy)silan durch ein Modell zu erfassen, ist zumindest die Kenntnis der sterischen Anord-

nung der beiden o-Phenylendioxyreste erforderlich. Auf röntgenographischem Wege konnten Hinweise erhalten werden, daß die Verbindung im Kristall planar ist. Aus diesem Grunde wäre zunächst ihre Konstitution zu sichern.

11.7. Bestimmung der Ionisierungsenergien

Die Ionisierungsenergien wurden mit einem MAT-CH 4 Spektrometer bestimmt, das mit einer FOX-Ionenquelle ausgerüstet war; die Meßwerte der Tabelle IV sind auf 1-Methylnaphtalin (7,57 ∓ 0,05 eV) als Standard bezogen.

11.8. Ausblick

Um die CT-Spektroskopie in ihrer Aussage zu ergänzen und zu sichern, wäre es wünschenswert, zusätzliche massenspektroskopisch bestimmte Ionisierungsenergien heranzuziehen. Darüberhinaus würde die Photoelektronenspektroskopie in der Gasphase weitere Informationen bieten, weil damit nicht nur die relativen Energien des jeweils obersten besetzten Molekülorbitals, sondern auch die der tieferen Niveaus bestimmt werden könnten.

Von den kationischen Chelatkomplexen des Siliciums ist nur Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid näher untersucht worden. Für eine Diskussion der Energiezustände im Rahmen der HMO-Rechnung erwies es sich als ungünstig, daß 2-Hydroxypyridin-N-oxid und Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid nur je eine CT-Bande

aufweisen, da eine Korrelation von nur einer CT-Anregungsenergie mit dem berechneten Energieniveau angesichts der großen Zahl von Heteroatom- und Heteroatombindungsparametern von geringer Aussage ist. Dagegen würde die Röntgenstrukturbestimmung dieser Verbindung einen umfassenderen Einblick in die Bindungsverhältnisse des Komplexes vermitteln. Die Voraussetzungen dafür wurden durch die Darstellung geeigneter Einkristalle von Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid geschaffen.

Auch bei den kationischen Tropolonkomplexen des Siliciums sollte die CT-Absorption ihrer Elektronendonator-Akzeptorkomplexe Informationen über die Energie- und Bindungszustände des nicht alternierenden Komplexliganden vermitteln, die auf anderem Wege nur schwer zugänglich sind.

Als geeignete Komplexbildner für kationische Siliciumkomplexe erscheinen ferner einfache aromatische 1,3-Diketone; die spektroskopischen Aussagen über relative Orbitalenergien könnten auch hier auf der Grundlage des HMO-Näherungsverfahrens diskutiert werden.

Aus den CT-Spektren sollte ferner zu erkennen sein, wie die obersten besetzten Energieniveaus von tetrakovalenten o-Arylendioxyverbindungen bei der Bildung pentakovalenter Addukte mit σ-Donatoren beeinflußt werden. Bei ersten orientierenden Versuchen am Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin/TCNE-Komplex waren insgesamt drei Banden zu beobachten. Die auffallend langwellige Bande bei 14000 cm^{-1} verschwand einige Minuten nach der TCNE-Zugabe; gleichzeitig war das Entstehen einer neuen CT-Bande bei etwa 19500 cm^{-1} zu erkennen. Die dritte Bande bei ungefähr 25000 cm^{-1} könnte dem Pyridin/TCNE-

Komplex zugeordnet werden. Allerdings war sie wesentlich breiter als die des freien Pyridin/TCNE-Komplexes, die in zwei Maxima bei 24000 und 25000 cm^{-1} aufgespalten ist. Weitere Untersuchungen sind nötig, um die experimentellen Befunde zu deuten.

11.9. Literatur

1. R.NORDBERG,H.BRECHT,R.G.ALBRIDGE,A.FAHLMAN u.J.R. VAN WAZER,Inorg.Chem.9,2469 (1970).
2. K.SIEGBAHN et al.,"ESCA",Almquist & Wiksell Boktrykeri AB,Uppsala (1967).
3. W.BREMSER,Meßtechnik 78,133 (1970).
4. J.C.HELMER u.N.H.WEICHERT,Appl.Phys.Letters 13,266 (1968).
5. Mitteilungen der Firma VARIAN, Darmstadt.
6. L.PAULING,"Die Natur der chemischen Bindung",Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.,1968,S.93-98.
7. J.J.FLYNN u.F.BOER,J.Amer.Chem.Soc.91,5756 (1969).
8. "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions",Special Publications No.11, The Chemical Society,London,1958,S.510,513,516.
9. B.ROOS,C.SALEZ,A.VIELLARD u.E.CLEMENTI,"A General Program for Calculation of Atomic SCF Orbitals by the Expansion Method",IBM Research Laboratory,San José Calif. 95114.Cit.in.Ref.1.
10. G.BRIEGLEB,"Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe", Springer Verlag,Berlin,1961.

11. R.S.MULLIKEN,J.Amer.Chem.Soc.72,600 (1950).

12. R.S.MULLIKEN,J.Amer.Chem.Soc.74,811 (1952).

13. H.ALT,Dissertation,München,1969.

14. G.BRIEGLEB u.J.CZEKALLA,Z.Phys.Chem.24,37 (1960).

15. J.M.VANDENBELT u.C.HENRICH,Appl.Spectroscopy 7,176 (1953).

16. R.FOSTER,"Organic Charge Transfer Complexes",Acad. Press,London,1969.

17. J.E.LENNARD-JONES,Proc.Roy.Soc.(A) 158,280 (1937).

18. H.C.LONGUETT-HIGGINS u.L.SALEM,Proc.Roy.Soc.(A) 251,172 (1959).

19. W.NOLL,"Chemie und Technologie der Silicone",Verlag Chemie,Weinheim/Bergstr.,1968,S.261.

20. D.P.CRAIG u.C.ZAULI,J.Chem.Phys.37,609 (1962). vgl.D.P.CRAIG,A.MACCOLL,R.S.NYHOLM,L.E.ORGEL u.L.E. SUTTON,J.Chem.Soc.1954,332.

21. H.E.SIMMONS u.T.FUKUNAGA,J.Amer.Chem.Soc.89,5208 (1967).

22. R.HOFFMANN,A.IMAMURA u.G.D.ZEISS,J.Amer.Chem.Soc. 89,5215 (1967).

23. S.FURBERG u.O.HASSEL,Acta.Chem.Scand.4,1584 (1950).

24. E.HEILBRONNER u.H.BOCK,"Das HMO-Modell und seine Anwendung",Verlag Chemie,Weinheim/Bergstr.,1968,S.155.

G. Zusammenfassung

12. o-Arylendioxychelate des Siliciums - Verbindungen mit 4-, 5- und 6-bindigem Silicium

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Struktur, den Bindungsverhältnissen und Energiezuständen von Verbindungen, in welchen Silicium gegenüber dem gleichen Chelatliganden die Koordinationszahlen 4, 5 und 6 betätigt. Als Ligandensysteme wurden eingesetzt: Brenzcatechin, 2,2'-Dihydroxybiphenyl, 2,3-Dihydroxynaphtalin und 2-Hydroxypyridin-N-oxid.

Besonderes Gewicht wurde zunächst auf die strukturelle Aufklärung des Tris(o-phenylendioxy)silicat-Anions und der Bis(o-phenylendioxy)organosilicat-Anionen gelegt. Salzartige Verbindungen, die diese Anionen enthalten sollten, sind in der Literatur beschrieben worden. Sie entstehen durch komplizierte Gleichgewichtsreaktionen und ihre Existenz war zu Beginn der vorliegenden Arbeit umstritten.

Nachdem ein neues, übersichtliches Syntheseprinzip erarbeitet war, das über die Stufe der freien Tris-(o-phenylendioxy)kieselsäure und der freien Bis(o-phenylendioxy)organokieselsäuren zu dieser Verbindungsklasse führt und bereits kristallines Material in reiner Form vorlag, erschienen kurz hintereinander die Veröffentlichungen der vollständigen Strukturaufklärung von Tetramethylammonium Bis(o-phenylendioxy)-phenylsilicat und Bis-Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)-silicat. Die eigenen Arbeiten in dieser Richtung wurden daraufhin eingestellt und besonderes Gewicht auf die Untersuchung der Bindungsverhältnisse und Energiezustände in diesen Verbindungen gelegt. Dazu wurden

vor allem die CT-Absorptionsspektren der TCNE-Kompexe, ESCA-Spektren und im geringeren Umfang auch massenspektroskopisch bestimmte Ionisierungsenergien herangezogen. Die Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse erfolgte durch Berechnung von HMO-Bindungsmodellen.

Voraussetzung für diese Untersuchungen war eine Reihe zum spektroskopischen Vergleich geeigneter o-Arylendioxyverbindungen des Kohlenstoffs und des Siliciums der Koordinationszahlen 4, 5 und 6. Neben den nach Angaben der Literatur dargestellten Vergleichssubstanzen wurden in diesem Zusammenhang folgende Verbindungen erstmals rein dargestellt und auf chemischem Wege in ihrer Konstitution gesichert: Tris(o-phenylendioxy)-kieselsäure, Bis(o-phenylendioxy)phenylkieselsäure und Bis(o-phenylendioxy)methylkieselsäure.

Da in der Reihe der zu untersuchenden Modellverbindungen einige konstitutionell nicht gesichert waren, ergaben sich zusätzliche, auch präparative Probleme: Die komplexe ROSENHEIMSCHE "Tribrenzcatechinkieselsäure" konnte zwar in ihrer Konstitution nicht aufgeklärt werden, doch ergab die systematische Untersuchung ihrer Reaktionen, daß einige der vorgeschlagenen Strukturen ausgeschlossen werden können.

Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid wurde ebenfalls spektroskopisch untersucht; in Anlehnung an die Synthese von WEISS und HARVEY konnte die Verbindung erstmals in Form guter Einkristalle erhalten werden; damit ist die Röntgenstrukturbestimmung dieser interessanten Verbindung möglich geworden.

Versuche, 2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol nach Literaturangabe darzustellen, ergaben, daß die Substanz unter den Reaktionsbedingungen dimerisiert. Das Vorliegen eines reversiblen Dimerisierungsgleichgewichtes konnte nachgewiesen, ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt und die Reaktionsenthalpie (ΔH = -8,1 kcal) ermittelt werden.

Das in der Literatur beschriebene Bis(o-phenylendioxy)-silan ist mit Sicherheit nicht monomer. Wegen seiner Eignung als Modellverbindung zu spektroskopischen Untersuchungen sollte auch diese Verbindung synthetisiert werden. Dazu wurden auch einige Abbaureaktionen von Derivaten der Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure untersucht. Die meistens recht empfindlichen Verbindungen, die dabei entstanden, konnten rein erhalten, aber konstitutionell nicht gesichert werden. In einem Fall gelang es, gut ausgebildete Kristalle einer sehr empfindlichen Verbindung zu isolieren, die auf Grund ihrer Kristalldaten und ihres chemischen Verhaltens wahrscheinlich monomeres Bis(o-phenylendioxy)silan war. Die kristallographischen Daten waren am besten mit einer planaren Struktur des Moleküls zu vereinbaren. Zum Vergleich wurden die Kristalldaten des spirocyclischen Orthokohlensäureesters des Brenzcatechins bestimmt; es ergab sich keine Isotypie zur Siliciumverbindung.

Auch bei der thermischen Depolymerisation eines erstmals dargestellten, kristallinen Oligo-bis(o-phenylendioxy)-silans scheint monomeres Bis(o-phenylendioxy)silan zu entstehen, doch konnte die monomere Verbindung nur in der Gasphase massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Die für tetrakovalente Kieselsäureester ungewöhnliche Reaktivität von Bis(o-phenylendioxy)silan und 2,2-Dime-

thyl 1,3,2-benzodioxasilol gab den Anstoß, Vorstellungen über den Mechanismus dieser Reaktionen zu entwikkeln. Weiterhin erschien es interessant, die bekanntlich erhöhte Reaktivität ringgespannter Silacycloalkane bezüglich nucleophiler Substitutionsreaktionen in die Betrachtungen mit einzubeziehen. Auch molekulare Umordnungsprozesse an Zwischenstufen mit trigonal-bipyramidaler Koordination des Siliciums wurden diskutiert.

Zur Diskussion der Reaktionsmechanismen waren die Bindungsverhältnisse am Silicium zu berücksichtigen. Über π-Bindungsanteile der Si-O-Bindung bei fünf- und sechsfacher Koordination des Siliciums war bislang nur wenig bekannt. Die größeren Si-O-Bindungsabstände im Tris-(o-phenylendioxy)silicat-Anion (1,765 - 1,813 Å) und im Bis(o-phenylendioxy)phenylsilicat-Anion (1,700 - 1,794 Å) gegenüber jenen tetrakovalenter Siliciumverbindungen (1,61 - 1,67 Å) schließen indessen π-Bindungsanteile nicht aus, da über die Radialabhängigkeit der 3d-Orbitale vom Ladungszustand des Siliciums nur wenig bekannt ist.

Für die Salze der Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure und der Bis(o-phenylendioxy)organokieselsäuren ergab das ESCA-Experiment geringere Bindungsenergien der Si-2s- und Si-2p-Zustände als auf Grund von Ionenbindungsanteilen der Si-O- und Si-C-Einfachbindungen zu erwarten wäre. Die Meßergebnisse wurden daher im wesentlichen durch π-Bindungsanteile der Si-O-Bindungen in den Komplexsalzen mit penta- und hexakovalentem Silicium erklärt. Wegen der größeren Si-O-Abstände könnte auch eine Abnahme des induktiven Effektes der Sauerstoffatome eine gewisse Rolle spielen.

Doppelbindungsanteile der Si-O-Bindung beeinflussen nicht nur den Ladungszustand des Siliciums, sondern auch die Energiezustände der Liganden-π-systeme. Die Charge-Transfer-Absorption der Aromaten/TCNE-Komplexe bot die Möglichkeit, Aussagen über die relativen Energien der obersten besetzten Molekülorbitale zu erhalten. Massenspektroskopisch bestimmte Ionisierungsenergien, die allerdings nur bei genügender Flüchtigkeit der Verbindungen meßbar waren, gaben zusätzliche Auskunft über die Enerergie der obersten besetzten Molekülorbitale.

Die Interpretation der CT-Absorption der Komplexe des Tetracyanoäthylens mit den o-Arylendioxyverbindungen des Kohlenstoffs und des Siliciums der Koordinationszahlen 4, 5 und 6 erfolgte anhand einfacher HMO-Modelle. Es zeigte sich, daß sich die berechneten HMO-Eigenwertkoeffizienten in befriedigender Weise mit den Maxima der CT-Banden I und II korrelieren lassen. Eine befriedigende Korrelation dieser Größen ließ sich auch durch andere Parameterkombinationen h_{Si} und k_{Si-O} erzielen, doch blieben die berechneten π-Bindungsordnungen weitgehend unbeeinflußt von einer solchen Variation dieser Parameter. Die HMO-Rechnung ergab für die penta- und hexakovalenten Komplexverbindungen π-Bindungsordnungen der Si-O-Bindung in der Größenordnung von 0,4. Die massenspektroskopisch bestimmten Ionisierungsenergien waren, soweit vergleichbar, in Übereinstimmung mit den CT-spektroskopischen Daten; die ESCA-Methode stützte zusätzlich das Ergebnis der HMO-Rechnung.

Aus den Ergebnissen der HMO-Rechnung, den spektroskopischen Daten, der Struktur und der Reaktivität der untersuchten Komplexverbindungen und ihrer Abbauprodukte können nachstehende Kriterien für die Stabilisierung

höherer Koordinationszahlen als vier am Silicium abgeleitet werden:

1. Durch elektronegative Substituenten. Diese erhöhen die Akzeptorwirkung der diffusen, leeren d-Orbitale.

2. Durch π-Bindungsanteile der Si-X-Bindung auf Grund von Donatoreigenschaften von X (X besitzt ein freies Elektronenpaar oder ist Teil eines Mehrzentren π-Systems).

3. Durch geringere I-Spannung in penta- oder hexakovalenten als in tetrakovalenten Chelaten des Siliciums.

4. Bei trigonal-bipyramidaler Anordnung der Liganden durch eine apicale Anordnung der elektronegativen Liganden und durch π-Bindungsanteile der äquatorialen Si-X-Bindungen.

Da bei bei den bimolekularen nucleophilen Substitutionsreaktionen am Silicium Übergangszustände und Zwischenstufen mit pentakoordiniertem Silicium diskutiert werden, wurden diese Kriterien zur Formulierung von Reaktionsmechanismen herangezogen.

H. Anhang

13. Experimentelles

ROSENHEIMSCHE "Tribrenzcatechinkieselsäure"

Für die Herstellung ist das Verfahren, wie es BARTELS und ERLENMEYER[1] beschreiben,am besten geeignet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde zur Entfernung flüchtiger Bestandteile zusätzlich im Hochvakuum (10^{-3} torr) langsam auf 120°C erhitzt. Die Substanz erstarrt beim Abkühlen zu einer glasigen, harten Masse von leicht gelblicher Farbe, die sehr fest am Glas haftet. Die Substanz ist röntgenamorph.

Molekulargewichtsbestimmung

Die Molekulargewichte wurden unter trockenem Stickstoff kryoskopisch nach BECKMANN in einem Apparat der Firma "NORMAG" vorgenommen, der zum Arbeiten unter Inertgas mit einem Durchgangshahn versehen wurde. Als Lösungsmittel dienten Benzol (MERCK, zur Analyse) und 1,2-Dibromäthan (MERCK, LAB-Qualität). Die Lösungsmittel wurden über basischem Aluminiumoxid (MERCK, Aktivitätsstufe I) vorgetrocknet und anschließend auf einer Säule mit Molekularsieb (MERCK, 4 Å) absolutiert. 1,2-Dibromäthan wurde vor dem Trocknen durch Destillation über eine 60 cm VIGREUX-Kolonne gereinigt. Alle Einwaagen erfolgten unter trockenem Stickstoff. Für jede Bestimmung wurde über drei Fixpunkte gemittelt. In 1,2-Dibromäthan lagen die Molekulargewichte für mehrere Einwaagen zwischen 1280 und 1420. Eine tetramere "Tribrenzcatechinkieselsäure" würde einen Wert von 1417 besitzen. In Benzol wurden für drei Einwaagen aus jeweils drei Fixpunkten Mittelwerte von 1027, 1070 und 1050 gefunden.

Die trimere Verbindung besäße ein Molekulargewicht von 1063.

Bis-Pyridiniumsalz der "ROSENHEIMSCHEN Säure"

1,77 g "ROSENHEIMSCHE Säure" (entsprechend 5 mmol der monomeren Verbindung) wurden unter trockenem Stickstoff in 10 ml absolutem Toluol gelöst. Diese Lösung tropfte unter Rühren zu 0,8 ml (10 mmol) Pyridin in 25 ml absolutem Toluol. Es fiel sofort ein leicht gelblicher Niederschlag aus. Er wurde unter Stickstoff filtriert und dreimal mit absolutem Toluol gewaschen. Anschließend wurde im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Ausbeute war praktisch quantitativ. Die Substanz beginnt bei etwa 180°C zu sintern; der Schmelzpunkt liegt bei 180 -190°C. Die Substanz ist unlöslich auch in polaren organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Dimethylsulfoxid und Dioxan. In Lösungsmitteln, die OH-Gruppen enthalten, tritt Zersetzung ein.

Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 63,02 %, $C_{ber.}$ = 65,60 %; $H_{gef.}$ = 4,73 %, $H_{ber.}$ = 4,72 %; $N_{gef.}$ = 6,36 %, $N_{ber.}$ = 5,46 %. Die Analysenwerte deuten darauf hin, daß die Substanz Pyridin einschließt, das selbst im Hochvakuum nicht vollständig abgegeben wird.

Saures Pyridiniumsalz der "ROSENHEIMSCHEN SAURE"

3,54 g "ROSENHEIMSCHE Säure" (entsprechend 10 mmol der monomeren Verbindung) wurden unter trockenem Stickstoff in 50 ml absolutem Benzol gelöst. Zu dieser Lösung tropften langsam und unter kräftigem Rühren 0,3 ml (etwa 4 mmol)

trockenes Pyridin in 25 ml absolutem Benzol. Es fiel ein feinteiliger, farbloser Niederschlag aus, der unter Stickstoff filtriert, mit Benzol gründlich gewaschen und anschließend im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet wurde.

Die Ausbeute war praktisch quantitativ bezogen auf Pyridin. Schmelzpunkt: 196 - 200°C. Das Löslichkeitsverhalten war wie beim Bis-Pyridiniumsalz der "ROSENHEIMSCHEN Säure" beschrieben.

Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 62,09 %, $C_{ber.}$ = 63,66 %; $H_{gef.}$ = 4,36 %, $H_{ber.}$ = 3,66 %; $N_{gef.}$ = 3,66 %, $N_{ber.}$ = 3,23 %. Pulveraufnahme Nr. 10.

Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure

a) In einem 100 ml Zweihalskolben mit Stickstoffhahn, Intensivkühler mit Rückschlagventil und Tropftrichter mit Druckausgleich werden unter trockenem Stickstoff 6,6 g (60 mmol) Brenzcatechin geschmolzen. Bei einer Badtemperatur von 130°C tropfen im Laufe von 30 Minuten unter kräftigem Rühren 3,4 g (20 mmol) Siliciumtetrachlorid zur Schmelze. Nach weiteren 45 Minuten läßt man erkalten, löst in möglichst wenig absolutem Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, filtriert von unlöslichen Anteilen und fällt mit absolutem Petroläther. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wird abpipettiert. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittelreste werden flüchtige Bestandteile bei 130°C/10^{-3} torr entfernt. Das Reaktionsprodukt ist eine glasige, rote Masse.

Ausbeute: etwa 4 g (entspricht 57 % der Theorie).

Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 60,98 %, $C_{ber.}$ = 61,06 %; $H_{gef.}$ = 4,28 %, $H_{ber.}$ = 3,98 %.

b) Das Reaktionsgefäß, ein 250 ml Zweihalskolben, versehen mit einem Dosiertrichter mit Druckausgleich, wurde mit einer 80 cm VIGREUX-Kolonne mit verspiegeltem Hochvakuummantel verbunden, die einen Kolonnenkopf trug, dessen Rücklaufverhältnis elektrisch geregelt werden konnte. Der Druckausgleich mit der Atmosphäre erfolgte durch ein Quecksilberrückschlagventil. Wegen der großen inneren Oberfläche der Apparatur war diese von Feuchtigkeitsresten zu befreien. Dazu wurde in die Destillationsvorlage ungefähr 1 ml Trimethylchlorsilan gegeben. Die Vorlage wurde nun mit flüssigem Stickstoff gekühlt, die Apparatur evakuiert (10^{-1} torr) und die Kühlung entfernt. Nach ein bis zwei Stunden konnte die Apparatur erneut evakuiert und mit Stickstoff gespült werden.

In den Destillationskolben wurden unter Stickstoff 22,0 g über Phosphorpentoxid getrocknetes Brenzcatechin (0,2 mol) und 80 ml absolutes Dichlormethan eingefüllt. Daraufhin wurde die Lösung zum Sieden erhitzt. Als die Kolonne im thermischen Gleichgewicht war, wurde das Lösungsmittel mit einem Rücklaufverhältnis von 1 : 15 abdestilliert. Gleichzeitig tropften aus dem Dosiertrichter innerhalb von ungefähr 6 Stunden 11,4 g (0,067 mol) Siliciumtetrachlorid in 50 ml absolutem Dichlormethan so zur Lösung, daß die Flüssigkeitsmenge im Destillationskolben etwa konstant blieb. Anschließend stellte man das Rücklaufverhältnis auf 1 : 30 und tropfte im Laufe von ungefähr 40 Stunden weitere 150 ml Lösungsmittel zu. Im abdestillierten Dichlormethan (ca. 250 ml) wurde das mitgerissene Siliciumtetrachlorid hydrolysiert und als SiO_2 gravimetrisch bestimmt (gefunden: 752 mg SiO_2 $\hat{=}$ 2,11 g $SiCl_4$). Diese

Menge wurde in 25 ml Dichlormethan gelöst, wie beschrieben zugetropft und anschließend weitere 25 ml reines Lösungsmittel durchgesetzt. Die zweite gravimetrische Bestimmung ergab 470 mg SiO_2 ≙ 1,31 g $SiCl_4$ im Destillat. Als zusätzlicher Verbrauch wurden 2,0 g Siliciumtetrachlorid geschätzt und in 25 ml Dichlormethan zugegeben. Nach dem Durchsatz von weiteren 50 ml Lösungsmittel wurde die Destillation zu Ende gebracht.

Der Destillationsrückstand, ein rotes Öl, wurde zum Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (10^{-1} torr) langsam auf 100°C erwärmt. Das rote, harzähnliche Rohprodukt wurde nun unter Stickstoff in möglichst wenig absolutem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unlösliche Anteile durch Filtration abgetrennt. Man entfernte das Lösungsmittel, geringe Restmengen von Brenzcatechin und andere flüchtige Bestandteile bei 120°/10^{-3} torr.

Ausbeute: 15,2 g (entspricht 65 % der Theorie bezogen auf Brenzcatechin).

Umsetzung zum Bis-Pyridiniumsalz

3,54 g (10 mmol) des Reaktionsproduktes wurden unter Stickstoff in 25 ml absolutem Benzol gelöst. Diese Lösung tropfte unter Rühren zu 1,60 ml (20 mmol) trockenem Pyridin in 50 ml absolutem Benzol. Es fiel sofort ein gelber Niederschlag aus. Er wurde unter Stickstoff abfiltriert und gründlich mit Benzol gewaschen. Anschließend wurde er im Hochvakuum bei 40°C getrocknet.

Die Ausbeute, etwa 5 g, war praktisch quantitativ. Der Schmelzpunkt lag bei 206 - 210°C.

Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 64,17 %, $C_{ber.}$ = 65,60 %;

$H_{gef.}$ = 4,74 %, $H_{ber.}$ = 4,72 %; $N_{gef.}$ = 5,50 %, $N_{ber.}$ = 5,46 %; $Si_{gef.}$ = 5,51 %, $Si_{ber.}$ = 5,47 %.
Pulveraufnahme Nr. 11.

Zusätzliche Darstellungsverfahren für Bis-Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicat

a) Bei Versuchen, das Bis-Pyridiniumsalz und das saure Pyridiniumsalz der ROSENHEIMSCHEN "Tribrenzcatechinkieselsäure" unter Stickstoff aus absolutem Äthanol umzukristallisieren, wurde Bis-Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicat erhalten.

b) 2,25 ml (10 mmol) Tetraäthoxysilan, 3,30 g (30 mmol) Brenzcatechin und 1,60 ml (20 mmol) trockenes Pyridin wurden unter trockenem Stickstoff mit 5 ml absolutem Äthanol versetzt und 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim langsamen Abkühlen kristallisierte Bis-Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicat in Form gelber Nadeln. Nach weiterem Abkühlen im Kühlschrank wurde unter Stickstoff filtriert, der Niederschlag dreimal mit je 1 ml kaltem, absolutem Äthanol gewaschen und im Hochvakuum bei 40°C getrocknet.

Ausbeute: 3,3 g (entspricht 64 % der Theorie).

Triphenylphosphonium Hydrogentris(o-phenylendioxy)silicat

In einem 50 ml Stickstoffkolben wurden unter Rühren und unter trockenem Stickstoff 5 g (14 mmol) Tris(o-phenylendioxy)kieselsäure in 20 ml absolutem Toluol gelöst. Zu dieser Lösung tropften unter Rühren bei Zimmertemperatur

3,70 g (14 mmol) Triphenylphosphin in 10 ml absolutem Toluol. Die Lösung trübte sich zunächst, und nach kurzer Zeit schied sich ein rotviolettes Öl ab. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht im Kühlschrank zur möglichst vollständigen Abtrennung des Rohproduktes gekühlt. Man dekantierte das Toluol, gab 25 ml frisches Lösungsmittel hinzu und rührte kurze Zeit in der Wärme. Nach dem Erkalten im Kühlschrank wurde wieder dekantiert und der Rest des Lösungsmittels bei $60^{\circ}C/10^{-3}$torr entfernt. Man erhielt Triphenylphosphonium Hydrogentris-(o-phenylendioxy)silicat als rotviolettes Glas.

Ausbeute: 7,7 g (entspricht 88 % der Theorie).

Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 68,88 %, $C_{ber.}$ = 70,11 %; $H_{gef.}$ = 4,62 %, $H_{ber.}$ = 4,73 %; $P_{gef.}$ = 5,07 %, $P_{ber.}$ = 5,03 %.

Tris(2,2'-Biphenylendioxy)kieselsäure

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Stickstoffhahn, der mit einem Intensivkühler und einem Tropftrichter versehen war, wurden unter trockenem Stickstoff 11,2 g (60 mmol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl geschmolzen. Bei einer Badtemperatur von 120° tropften während 45 Minuten unter kräftigem Rühren 3,4 g (20 mmol) Siliciumtetrachlorid zur Schmelze. Dabei wurde darauf geachtet, daß der an der Eintropfstelle gebildete Niederschlag sich in der Schmelze gelöst hatte, bevor weiteres Siliciumtetrachlorid zugetropft wurde. Erst kurz vor Beendigung des Eintropfens erstarrte die Schmelze zu einer gelbbraunen harten Masse, die unter Stickstoff fein zerrieben und

im Hochvakuum bei $120^{o}/10^{-4}$ torr von flüchtigen Bestandteilen befreit wurde.

Ausbeute: 8,3 g (entspricht 73 % der Theorie)

Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 72,26 %, $C_{ber.}$ = 76,3 %; $H_{gef.}$ = 4,08 %, $H_{ber.}$ = 4,63 %.

Tris(2,3-naphtylendioxy)kieselsäure

In der bei der Darstellung von Tris(2,2'-biphenylendioxy)kieselsäure beschriebenen Apparatur wurden 9,6 g (60 mmol) 2,3-Dihydroxynaphtalin geschmolzen. Bei einer Badtemperatur von 170^{o} tropften 3,4 g (20 mmol) Siliciumtetrachlorid so langsam zur Schmelze, daß der an der Eintropfstelle entstandene Niederschlag von der Schmelze gelöst wurde, bevor man weiteres Siliciumtetrachlorid zugab. Das entstandene gelbbraune, spröde Glas wurde fein zerrieben und im Hochvakuum bei $120^{o}/10^{-4}$ torr von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 6 g (entspricht 53 % der Theorie).

Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 71,84 %, $C_{ber.}$ = 71,11 %; $H_{gef.}$ = 4,25 %, $H_{ber.}$ = 3,97 %.

2-Hydroxypyridin-N-oxid

2-Hydroxypyridin-N-oxid wurde nach Angaben der Literatur[2,3,4] erhalten. Die Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgte abweichend von Literatur durch zweimaliges Um-

kristallisieren aus einer Mischung von Essigester und n-Hexan unter Zugabe von Aktivkohle und neutralem Aluminiumoxid (MERCK, Aktivitätsstufe I).

Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Stickstoffhahn, Quecksilber-Rückschlagventil und Tropftrichter werden in 50 ml absolutem Tetrachloräthan unter trockenem Stickstoff 6,6 g (60 mmol) 2-Hydroxypyridin-N-oxid gelöst. (Das 2-Hydroxypyridin-N-oxid sollte möglichst rein sein, da schon durch geringe Mengen an Verunreinigungen die Gewinnung eines gutkristallisierten Produktes erschwert wird). Bei einer Badtemperatur von 80°C tropfen unter Rühren innerhalb von 30 Min. 3,4 g (20 mmol) frisch destilliertes Siliciumtetrachlorid in 20 ml Tetrachloräthan zur Lösung. Schon nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung eines feinkristallinen, farblosen Niederschlags, der im weiteren Verlauf der Reaktion wieder in Lösung geht. Man rührt noch drei Stunden bei 80°C und läßt langsam erkalten, dabei beginnt die Kristallisation des Komplexes. Nach zwölfstündigem Stehen im Kühlschrank werden die gut ausgebildeten Kristalle unter Stickstoff abfiltriert, dreimal mit je 5 ml eiskaltem Tetrachloräthan gewaschen und bei 10^{-1} torr getrocknet. Die Kristalle sind, obwohl sie trocken erscheinen, stark lösungsmittelhaltig. Um das Tetrachloräthan vollständig zu entfernen, wird einige Stunden bei 140°/ 10^{-4} torr getrocknet.

Lösungsmittelreinigung: Tetrachloräthan ist lichtempfindlich und muß frei von Zersetzungsprodukten sein. Handelsübliches Tetrachloräthan (MERCK, LAB-Qualität) wird zu-

nächst durch Säulenchromatographie über basischem Aluminiumoxid (MERCK, Aktivitätsstufe I) vorgetrocknet und -gereinigt. Anschließend wird über eine 60 cm VIGREUX-Kolonne fraktioniert. Die Hauptfraktion (144 - 145°C) wird nochmals über basischem Aluminiumoxid filtriert, da bei der Destillation in geringem Umfange Zersetzung zu beobachten ist. Nach dem Trocknen über Molekularsieb (MERCK, 4 Å) wird das Lösungsmittel unter Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt.

Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 44,65 %, $C_{ber.}$ = 45,74 %; $H_{gef.}$ = 2,94 %, $H_{ber.}$ = 3,06 %; $N_{gef.}$ = 10,47 %, $N_{ber.}$ = 10,60 %. Pulveraufnahme Nr. 3.

Bis(o-phenylendioxy)phenylkieselsäure

Die Darstellung der Verbindung erfolgte wie bei Bis(o-phenylendioxy)methylkieselsäure beschrieben; die Ausbeuten lagen jedoch geringfügig höher. Nach dem Schmelzverfahren lag die Ausbeute bei 70 %, beim Verfahren in Lösung erhielt man die komplexe Organokieselsäure in etwa 50 %iger Ausbeute; dabei wurden Verluste an mitgerissenem Phenyltrichlorsilan nicht berücksichtigt, da hier die Differenz der Siedepunkte von Dichlormethan und Phenyltrichlorsilan ausreichend groß war, so daß sich eine zusätzliche Zugabe von Phenyltrichlorsilan gegen Ende der Reaktion erübrigte. Man erhielt die Verbindung als feuchtigkeitsempfindliches, leicht rosa gefärbtes Glas.

Analysenergebnisse (Schmelzverfahren): $C_{gef.}$ = 67,49 %, $C_{ber.}$ = 67,05 %; $H_{gef.}$ = 4,14 %, $H_{ber.}$ = 4,37 %.

Triäthylammonium Bis(o-phenylendioxy)methylsilicat

2,6 g Bis(o-phenylendioxy)methylkieselsäure (10 mmol) wurden unter Stickstoff in 12,5 ml absolutem Toluol gelöst. Zur Lösung tropften langsam unter kräftigem Rühren 1,01 g (1,39 ml) Triäthylamin (10 mmol), Der dabei entstandene Niederschlag wurde unter Stickstoff filtriert, mit absolutem Toluol gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei 40°C getrocknet.

Ausbeute: Praktisch quantitativ. Schmelzpunkt: 98 - 100°C (Zers.).

Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 63,88 %, $C_{ber.}$ = 63,16 %; $H_{gef.}$ = 7,42 %, $H_{ber.}$ = 7,53 %; $N_{gef.}$ = 3,41 %, $N_{ber.}$ = 3,80 %; $Si_{gef.}$ = 7,65 %, $Si_{ber.}$ = 7,77 %. Pulveraufnahme Nr. 13.

Triäthylammonium Bis(o-phenylendioxy)phenylsilicat

a) Da FRYE[5] keine detaillierte Arbeitsvorschrift angibt, mußten die geeigneten Reaktionsbedingungen zur Synthese ermittelt werden: 1,78 g Phenyltriäthoxysilan (10 mmol) wurden in 10 ml Methanol mit 2 2,50 g Brenzcatechin (22,5 mmol) und 1,01 g Triäthylamin (10 mmol) für 30 Min. unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erfolgte nach einiger Zeit Kristallisation. Der Niederschlag wurde durch Filtration unter Stickstoff abgetrennt, mehrmals mit absolutem Chloroform gewaschen und im Hochvakuum bei 50°C getrocknet.

   Ausbeute: 2,6 g (entspricht 62 % der Theorie, bezogen auf Phenyltriäthoxysilan).

Schmelzpunkt: 218 - 219°C (Literatur-Schmelzpunkt: 220 - 230°C). Pulveraufnahme Nr. 4.

b) 3,22 g Bis(o-phenylendioxy)phenylkieselsäure (10 mmol) wurden unter Stickstoff in 10 ml absolutem Toluol gelöst. In diese Lösung tropften langsam unter kräftigem Rühren 1,01 g (1,39 ml) Triäthylamin (10 mmol); dabei fiel praktisch momentan Triäthylammonium Bis-(o-phenylendioxy)phenylsilicat als feiner, farbloser Niederschlag aus. Nach Abtrennung des Niederschlags durch Filtrieren unter Stickstoff und gründlichem Auswaschen mit absolutem Toluol wurde im Hochvakuum (10^{-4} torr/40°C) getrocknet; man erhielt das Komplexsalz in praktisch quantitativer Ausbeute. Schmelzpunkt: 217 - 220°C (Literatur-Schmelzpunkt 220 - 230°C).

Analysenwerte: $C_{gef.}$ = 68,74 %, $C_{ber.}$ = 68,08 %; $H_{gef.}$ = 6,93 %, $H_{ber.}$ = 6,90 %; $N_{gef.}$ = 2,98 %, $N_{ber.}$ = 3,30 %. Pulveraufnahme Nr. 5.

Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin

a) Für die Darstellung dieser Verbindung hat sich eine Modifizierung des von ZUCKERMANN beschriebenen Verfahrens aus Gründen der einfacheren Reaktionsführung als vorteilhaft erwiesen[6]: In einen 250 ml Dreihalskolben versehen mit Tropftrichter, Rückflußkühler mit Rückschlagventil, Stickstoffhahn und KPG-Rührer werden unter trockenem Stickstoff 100 ml absolutes Pyridin gegeben. Unter kräftigem Rühren und unter

Eiskühlung läßt man langsam 15,3 g (0,09 mol) Siliciumtetrachlorid zum Pyridin tropfen. Durch schnelles Rühren läßt sich das Zusammenballen des Siliciumtetrachlorid Pyridin-Adduktes verhindern. Nach beendeter Zugabe wird der Tropftrichter unter Stickstoffspülung durch einen sauberen ersetzt. Man erhitzt zum Sieden und gibt durch den Tropftrichter eine Lösung von 19,8 g (o,18 mol) Brenzcatechin in 50 ml absolutem Pyridin unter kräftigem Rühren langsam zu. Dabei tritt zunächst eine Gelbfärbung der Lösung auf, die aber nach einiger Zeit wieder verschwindet. Man kocht noch fünf Tage unter Rückfluß, dann wird heiß unter Stickstoff filtriert, dabei bleibt der größte Teil des Pyridiniumhydrochlorids in Lösung. Das Filtrat wird verworfen. Der Rückstand wird dreimal mit 150 ml absolutem Chloroform gewaschen, um noch vorhandenes Pyridiniumhydrochlorid zu lösen.

Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin als kristallines, weißes Pulver.

Ausbeute: 23 g (61 % der Theorie). Schmelzpunkt: 270°C (Zers.), Literatur-Schmelzpunkt 265°C (Zers.).

Lösungsmittelreinigung: Pyridin (MERCK, zur Analyse) wird nach dem Vortrocknen über einer Säule mit basischem Aluminiumoxid (MERCK, Aktivitätsstufe I) über Molekularsieb (MERCK, 4 Å) absolutiert. Nach dem gleichen Verfahren wird das als Waschflüssigkeit verwendete Chloroform getrocknet.

b) 2,44 g oligomeres Bis(o-phenylendioxy)silan (entsprechend 10 mmol der monomeren Verbindung) wurden

unter trockenem Stickstoff in 15 ml siedendem, absolutem Pyridin 24 Stunden gerührt. Dabei trat nach einiger Zeit Gelbfärbung des Lösungsmittels ein. Nach dem Erkalten wurde das farblose Reaktionsprodukt durch Filtration unter Stickstoff abgetrennt. Das gelbe Filtrat enthielt neben Pyridin nur ganz geringe Mengen einer gelbbraunen Verunreinigung. Der farblose Rückstand wurde noch gründlich mit absolutem Pyridin gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,2 g (praktisch quantitativ). Schmelzpunkt: 268 - 270°C (Zers.), Literatur-Schmelzpunkt: 265°C (Zers.).

Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 62,74 %, $C_{ber.}$ = 63,14 %; $H_{gef.}$ = 4,37 %, $H_{ber.}$ = 4,05 %; $N_{gef.}$ = 4,37 %, $N_{ber.}$ = 4,33 %; $Si_{gef.}$ = 8,50 %, $Si_{ber.}$ = 8,68 %.

"Dimeres" Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin

5 g Bis-Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicat wurden in einer kurzen, weiten Falle mit Stickstoffhahn, die über einen Kühler mit der Hochvakuumapparatur verbunden war, bei 10^{-3} torr im Ölbad auf 110°C erhitzt. Die Substanz gab dabei Pyridin und Brenzcatechin ab. Pyridin wurde in der Kühlfalle gefunden; das Brenzcatechin schied sich im kühleren Teil des Reaktionsgefäßes ab und wurde durch Erwärmen in den zwischengeschalteten Kühler übergetrieben. Der Reaktionsverlauf ließ sich am Verschwinden der gelben Farbe erkennen. Um eine gleichmäßige Umsetzung zu gewährleisten, wurde das Reaktionsgut mehrfach gründlich durchmischt; dazu wurde jeweils die Falle

mit Stickstoff belüftet. Die Reaktionsdauer war 10 Stunden.

Ausbeute: Fast quantitativ. Schmelzpunkt: 240 - 250°C (Zers.).

Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 63,29 %, $C_{ber.}$ = 63,14 %; $H_{gef.}$ = 4,15 %, $H_{ber.}$ = 4,05 %; $N_{gef.}$ = 4,39 %, $N_{ber.}$ = 4,33 %; $Si_{gef.}$ = 8,46 %, $Si_{ber.}$ = 8,68 %.
Pulveraufnahme Nr. 7.

Oligomeres Bis(o-phenylendioxy)silan

In einem 500 ml Zweihalskolben versehen mit Stickstoffhahn, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler mit Rückschlagventil wurden 33,0 g (0,3 mol) Brenzcatechin unter trockenem Stickstoff in 250 ml absolutem Äther gelöst. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und unter magnetischem Rühren tropfte man im Laufe einer Stunde 17,0 g (0,1 mol) Siliciumtetrachlorid in 100 ml Äther zu. Man kochte noch 2 Stunden unter Rückfluß, dann wurden ungefähr 200 ml des Lösungsmittels abdestilliert. Beim Stehen über Nacht erfolgte die Abscheidung eines farblosen, kristallinen Niederschlags; er wurde unter Stickstoff abfiltriert, mit kaltem Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 21 g (entspricht 86 % der Theorie bezogen auf Siliciumtetrachlorid). Der unscharfe Schmelzpunkt lag bei 142 - 150°C.

Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 58,04 %, $C_{ber.}$ = 58,99 %; $H_{gef.}$ = 3,75 %, $H_{ber.}$ = 3,30 %.
Pulveraufnahme Nr. 14.

6,6,13,13-Tetramethyldibenzo d,i 1,3,6,8,2,7-tetraoxadisilecin

Ein 500 ml Dreihalskolben mit Stickstoffhahn wurde mit einem Tropftrichter, Rückflußkühler mit Rückschlagventil und KPG-Rührer versehen. Unter trockenem Stickstoff wurden in dem Kolben 22,0 g (0,2 mol) Brenzcatechin in einer Mischung aus 31,6 g (0,4 mol) trockenem Pyridin und 200 ml absolutem Toluol gelöst. Bei einer Badtemperatur von 80°C tropften unter Rühren während 45 Minuten 26,0 g (0,2 mol) Dimethyldichlorsilan zur Lösung. Nach 3 Stunden Kochen unter Rückfluß ließ man erkalten und trennte Pyridinhydrochlorid durch Filtration unter Stickstoff ab. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destillierte die Verbindung bei 120°C/ 12 torr; sie erstarrte in der Vorlage zu nadelförmigen, farblosen Kristallen.

Ausbeute: 24 g (entspricht 72 % der Theorie).

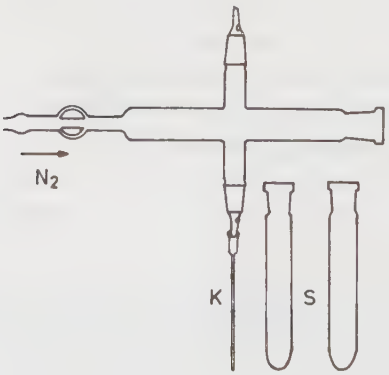
Analysenergebnisse: $C_{gef.}$ = 57,63 %, $C_{ber.}$ = 57,78 %; $H_{gef.}$ = 5,71 %, $H_{ber.}$ = 5,95 %.

Literatur

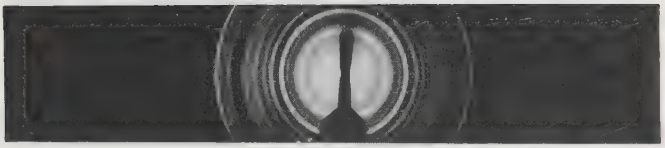
1. H.BARTELS u.H.ERLENMEYER,Helv.chim.Acta,47,7 (1964).
2. R.R.RENSHAW u.R.C.CONN,J.Amer.Chem.Soc.59,297 (1937).
3. A.R.KATRITZKY,J.Chem.Soc.1956,2063.
4. E.SHAW,J.Amer.Chem.Soc.71,67 (1949).
5. C.L.FRYE,J.Amer.Chem.Soc.86,3170 (1964).
6. M.C.SILOX YODER u.J.J.ZUCKERMANN,Inorg.Chem.6,163 (1967).

14. Verzeichnis der Pulverdiagramme

Die Präparation feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen für Pulveraufnahmen nach DEBYE-SCHERRER erfolgte in der Regel in der nachstehend skizzierten Apparatur: Nach dem Befestigen der Kapillaren (K) mit Klebstoff wurden die Schutzrohre (S) aufgesetzt und die Apparatur im Hochvakuum (10^{-4} torr) gründlich ausgeheizt. Nach dem Erkalten wurde mit trockenem Stickstoff belüftet und die benötigte Menge aus dem Vorratsgefäß (Schlenckrohr) in die Apparatur übergeführt. Unter trockenem Stickstoff wurde die Substanz mit einem im Exsiccator getrockneten Glasstab verrieben und durch vorsichtiges Klopfen in die Kapillaren befördert, die man nach dem Entfernen der Schutzrohre abschmolz.



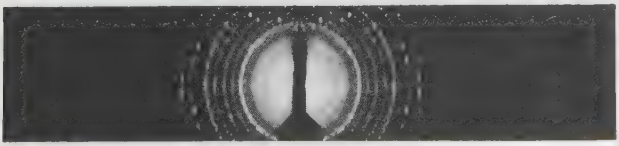
Bei klebrigen Substanzen war es günstiger, die Substanz unter Paraffinöl zu verreiben und die Suspension in die ausgeheizten Kapillaren aufzusaugen. Diese wurden dann mit geschmolzenem Polyäthylen verschlossen.



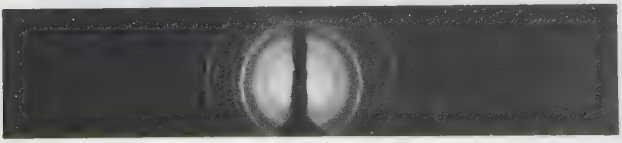
1. Bis-Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicat (enthält noch Verunreinigungen).

2. Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid (enthält Tetrachloräthan).

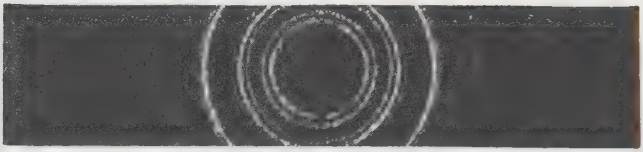
3. Tris(2-oxypyridin-N-oxy)siliconiumchlorid (analysenrein).



4. Triäthylammonium Bis(o-phenylendioxy)phenylsilicat.



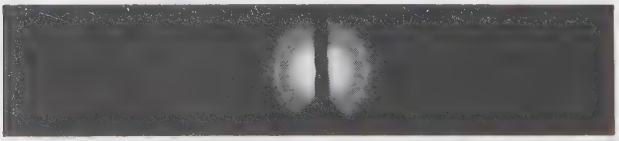
5. Triäthylammonium Bis(o-phenylendioxy)phenylsilicat.



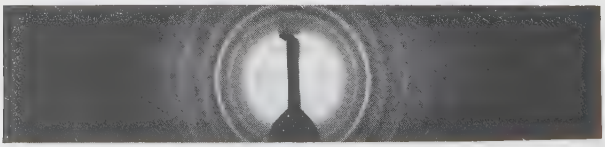
6. Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin (aus oligomerem Bis(o-phenylendioxy)silan).

7. "Dimeres" Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin.

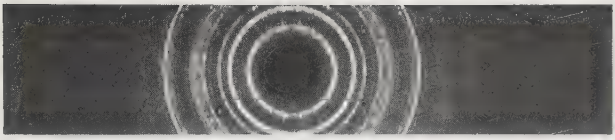
8. "Dimeres" Bis(o-phenylendioxy)silan-Pyridin (nach Umkristallisieren aus Tetrachloräthan).



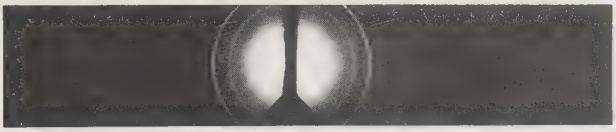
9. "Tetrameres" Bis(o-phenylendioxy)silan.



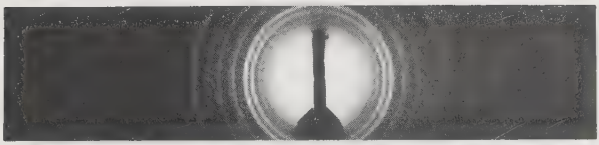
10. Saures Pyridiniumsalz der ROSENHEIMSCHEN "Tribrenzcatechinkieselsäure".



11. Bis-Pyridinium Tris(o-phenylendioxy)silicat (rein).



12. Bis-Pyridiniumsalz der ROSENHEIMSCHEN "Tribrenzcatechinkieselsäure".



13. Triäthylammonium Bis(o-phenylendioxy)methylsilicat.

14. Oligomeres Bis(o-phenylendioxy)silan.

Lebenslauf

Heinrich Meyer

geboren am 10. März 1940 in Dresden

Eltern:	Dr. med. Heinrich Meyer, Arzt Margarethe Meyer, geb. Mohr

Ausbildung:

1946 - 1951	Volksschule in Hohenberg/Eger, Lindenberg/Allgäu und Bad Tölz
1951 - 1953	Oberrealschule Bad Tölz
1953 - 1960	Schule Schloß Salem, Salem/Baden
Februar 1960	Abitur
1960 - 1961	Studium der Naturwissenschaften an der Ludwig-Maximilians-Universität München
1961 - 1967	Studium der Chemie an der gleichen Universität
November 1963	Diplom-Vorprüfung
Februar 1967	Diplom-Hauptprüfung
Mai 1967 bis Dezember 1971	Anfertigung der vorliegenden Arbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
seit November 1969	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle